

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS NANOCRISTALINAS À BASE DE
COBRE E ZIRCÔNIO COM ELEVADA CAPACIDADE DE FORMAÇÃO DE
ESTADO VÍTREO

Amanda Ventura Castilho

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia da
Nanotecnologia, COPPE, da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de
Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro

Março de 2017

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS NANOCRISTALINAS À BASE DE
COBRE E ZIRCÔNIO COM ELEVADA CAPACIDADE DE FORMAÇÃO DE
ESTADO VÍTREO

Amanda Ventura Castilho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Paula Mendes Jardim, D.Sc

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc

Dr^a. Mariana Coutinho Brum, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Castilho, Amanda Ventura

Síntese e caracterização de ligas nanocristalinas à base de Cobre e Zircônio com elevada capacidade de formação de estado vítreo/Amanda Ventura Castilho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVI, 110 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 95-100.

1. Nanotecnologia. 2. Ligas Nanocristalinas. 3. Ligas Metálicas Amorfas. I. Santos, Dilson Silva dos II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

“Não existe nada mais enfermo ou instável como uma fama de poder que não é baseada nas próprias forças”.

Nicolau Maquiavel em “O Príncipe”.

AGRADECIMENTOS

Meus sentimentos não cabem na formalidade aqui necessária. No entanto, não posso deixar de registrar aqui meus agradecimentos, ainda que de forma seca e totalmente condizente com a minha pessoa quando deve se prestar ao “bom tom das palavras”.

Agradeço à minha família por sempre estar do meu lado independente do meu humor, e por ter tentado me ensinar algo sobre o significado do meu nome. Se eu pudesse agradecia mil vezes. Agradeço à vida pela minha saúde. Agradeço aos meus amigos de verdade. Não preciso citá-los porque estão próximos ao meu coração.

Agradeço ao meu orientador, professor Dilson Silva dos Santos, por ter me ensinado tudo que eu sei sobre metalurgia física e por ter me inspirado quando a vida me abatia. Agradeço à professora Renata Simão, por ter me recebido junto com meu pai para formalizar a inscrição no bacharelado em nanotecnologia e obviamente por ter me ensinado muito sobre nanomateriais.

Agradeço a J. S. Bach, Liszt, Kepler, Platão, Pitágoras, Cruz e Sousa, Clarice Lispector, Clara Nunes, e tantos outros artistas e cientistas que me fazem acreditar que pertencer à humanidade vale à pena.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS NANOCRISTALINAS À BASE DE
COBRE E ZIRCÔNIO COM ELEVADA CAPACIDADE DE FORMAÇÃO DE
ESTADO VÍTREO

Amanda Ventura Castilho

Março/2017

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Neste estudo, composições ricas em cobre e zircônio com elevada capacidade de formação de estado vítreo foram escolhidas através de revisão na literatura e simulação computacional. O processo de fusão em forno à arco e posterior moldagem por sucção (resfriamento fora do equilíbrio) foi utilizado com a finalidade de obter materiais nanocristalinos. Resultados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura mostraram que as amostras submetidas à moldagem por sucção apresentaram microestrutura refinada em relação às amostras brutas de fusão e fases nanométricas foram visualizadas. Experimentos de calorimetria diferencial de varredura permitiram a visualização de processos de cristalização da fase amorfa em amostras resfriadas fora do equilíbrio.

A relação entre refino de microestrutura e as propriedades avaliadas (nanodureza, resistência à corrosão e interação com hidrogênio) foi obtida por experimentos de nanoindentação, curvas de polarização potenciodinâmicas e hidrogenação eletrolítica seguida de espectrometria de dessorção térmica. Os resultados de nanoindentação não revelam grande diferença de valores de nanodureza média no carregamento máximo após o processo de moldagem por sucção. As curvas de polarização potenciodinâmica de amostras resfriadas fora do equilíbrio sugerem menor dissolução de material em meio ácido. A espectrometria de dessorção térmica revelou que a moldagem por sucção aumenta a energia de ligação do hidrogênio em fases ZrH_2 .

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CU-ZR BASED
NANOCRYSTALLINE ALLOYS WITH HIGH GLASS FORMING ABILITY

Amanda Ventura Castilho

March/2017

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Nanotechnology Engineering

In this work, copper – zirconium rich compositions with high glass forming ability were selected according to literature review and computational thermodynamics simulations. Arc melting and suction casting (solidification out of equilibrium) processes were performed in order to produce nanocrystalline materials. X-ray and scanning electron microscopy results showed that samples produced with arc melting followed by suction casting processes leads to visualization of nanometric phase and have more refined microstructures if compared with samples produced by arc melting merely. Differential scanning calorimetry data are consistent with the crystallization of present amorphous phase, in samples produced by solidification out of equilibrium.

The relation between microstructure refinement and investigated properties (nanohardness, corrosion resistance and hydrogen interaction) were performed through nanoindentation, potentiodynamic polarization and hydrogenation followed by thermal desorption spectrometry experiments. Nanoindentation results did not show appreciable difference between samples produced conventionally and with suction casting. Potentiodynamic polarization curves suggest less dissolution of the material in acid after microstructure refinement. Thermal desorption spectrometry revealed that suction casting enhances the bonding energy of hydrogen in ZrH₂ phases.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Nanotecnologia.....	3
2.2 Ligas nanocristalinas e sua importância tecnológica	8
2.3 Solidificação convencional x solidificação fora do equilíbrio (resfriamento rápido)	11
2.4 Ligas metálicas amorfas e sua cristalização	17
2.5 Principais considerações sobre a capacidade de formação de estado vítreo. 20	
2.5.1 Razão crítica de resfriamento.....	21
2.5.2 Temperatura reduzida de transição vítrea (T_{rg}).....	22
2.5.3 Eutético Profundo.....	23
2.5.4 Fatores topológicos	25
2.5.5 Diferença entre a temperatura de cristalização e de transição vítrea	26
2.5.6 Diâmetro máximo	26
2.6 Principais métodos de síntese de ligas amorfas e nanocristalinas baseados em resfriamento rápido.....	27
2.6.1 Moldagem por sucção.....	27
2.6.2 “Melt-spinning”	29
2.6.3 “Quenching”	30
2.7 SOBRE AS CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS.....	31
2.7.1 Difração de raios-X.....	31
2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	32
2.7.3 Calorimetria diferencial de varredura	33
2.7.4 Nanoindentação	33
2.7.5 Polarização potenciodinâmica	35
2.7.5 Hidrogenação eletrolítica e espectrometria de dessorção térmica	36
3- MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Simulação computacional de curvas de resfriamento	38
3.2 Fusão à arco e moldagem por sucção	39
3.3 Caracterização dos materiais	40
3.3.1 Difração de raios-X.....	40
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	41

3.3.3	Calorimetria diferencial de varredura	42
3.3.4	Nanoindentação	43
3.3.5	Polarização potenciodinâmica	44
3.3.6	Hidrogenação e espectrometria de dessorção térmica	44
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO:	46
4.1	Simulação computacional	46
4.2	Fusões, moldagens por sucção e difração de raios-X	48
4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	59
4.4	Calorimetria diferencial de varredura e seus efeitos no difratograma de raios-X	67
4.5	Nanoindentação	77
4.6	Polarização potenciodinâmica	80
4.7	Espectrometria de dessorção térmica	85
5-	CONCLUSÕES	92
6-	SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS	94
7-	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
8 -	ANEXOS	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ordem de grandeza de dimensões selecionadas para exemplificar a nanoescala (destacada em cinza). Adaptado de figura disponível em < https://nano.cancer.gov/learn/understanding >. Acesso em 03/01/2017.....	3
Figura 2-Exemplo de propriedade fortemente dependente do tamanho de nanopartículas: energia de ativação de reestruturação de superfície de nanopartículas de ouro em função do tamanho das nanopartículas. Adaptado de (ZHOU et al., 2010).....	4
Figura 3- Número de patentes publicadas por ano de 1976 a 2005 pelos órgãos:UPSTO (“United States Patent and Trademark Office”), JPO(“Japan Patent Office”) e EPO (“European Patent Office”).Adaptado de (CHEN,et al., 2008).....	5
Figura 4- Número de patentes depositadas no Brasil por ano de 1991 a 2011 segundo a base de dados do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial).	6
Figura 5- Número de publicações por ano indexadas na base de dados “Web ofScience” com as palavras “nanomaterials”,“nanoparticles” e“nanostructure”.Adaptado de (BAER et al., 2013).....	6
Figura 6- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão deligas nanocristalinas de cobre produzidas por “magnetron sputtering” com seus respectivos tamanhos médios de grão. Adaptado de (SIMÕES et al., 2010).....	8
Figura 7- Solidificação convencional de materiais policristalinos para exemplificar a formação de grãos e contornos de grão. Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).....	11
Figura 8- Diagrama esquemático de variação de energia livre de Gibbs com o arranjo de átomos. Adaptado de (PORTER et al., 2009).....	13
Figura 9- Diagrama binário da liga Pb-Sn com destaque para o ponto eutético, onde a solidificação gera a fase $\alpha+\beta$ diretamente a partir do líquido. Adaptado de (MASSALSKI et al., 1990).	14
Figura 10- Diagrama ternário do sistema ternário Fe-Cr-Ni à pressão de 1atm e 900°C, utilizado como exemplo.Adaptado de (CAMPBELL, 2012).	15
Figura 11- Curva de Resfriamento simulada no software Thermocalc para a composição $Zr_{42}Al_8$ à pressão de 1 atm.	16

Figura 12- Contraste do comportamento da curva volume específico versus temperatura para o vidro e sólido cristalino. Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2007). ...	17
Figura 13- Curva de DSC encontrada na literatura para ligas metálicas amorfas produzidas por moldagem por sucção com composição $(\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{100-x}(\text{Ag}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_x$ ($x=4-20$ at.%). Adaptado de (ZHANG, et al., 2008).	18
Figura 14- Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtidas no modo campo claro de liga $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{49.7}$ produzida pelo método “HPT”(“High Pressure Torsion”) .Adaptado de (WAITZ et al., 2004).	19
Figura 15 - Evolução de intensidades de difração de raios-X medidas in-situ durante efeito Joule, da liga amorfa $\text{Fe}_{86}\text{B}_6\text{Zr}_7\text{Cu}_1$. Adaptado de (DOS SANTOS; DOS SANTOS, 2001)	20
Figura 16 - Curva T-T-T de uma liga hipotética com dois campos: o cristalino e o líquido. Adaptado de (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).	22
Figura 17- Variação esquemática da temperatura de transição vítrea (T_g) , temperatura de final da fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) com a composição em diagrama binário hipotético. Adaptado de (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).	24
Figura 18- Esquema simplificado de forno à arco equipado com dispositivo de Moldagem por Sucção. Adaptado de (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).	28
Figura 19- Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida com elétrons retro-espalhados da liga $\text{Al}_{33}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ dopada com 0.15 at.% Hf . Adaptado de (SHENG et al., 2009).	28
Figura 20- Esquema simplificado do processo “melt-spinning”. Adaptado de (LIEBERMANN, 1984).	29
Figura 21- Esquema para apresentar a lei de Bragg. Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).	31
Figura 22-Gráfico genérico mostrando a curva de nanoindentação e seus principais parâmetros. Adaptado de (OLIVER; PHARR, 2004)	34
Figura 23- Diferença entra a ponta Berkovich (em a) e Vickers (em b) com as inclinações das faces em relação ao eixo central indicadas. Disponível em: < http://www.surface-tec.com/nanotips.php >, acesso em 10/02/2017. Em c: microscopia eletrônica de varredura de uma ponta Berkovich. Disponível em: < http://bm3.unl.edu/hysitron-nanoindenter#details >, acesso em 10/02/2017.....	35

Figura 24- Curva de polarização esquemática de material que sofre transpassivação. Adaptado de (LIMA, 2007).....	36
Figura 25-Representação esquemática do processo de hidrogenação eletrolítica. Adaptado de (CHENG et al., 2011).....	37
Figura 26-Foto do forno à arco equipado com dispositivo de moldagem por Sucção “ArcMelting”, fabricante Edmund BühlerGmbH , presente no laboratório de propriedades mecânicas do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.....	39
Figura 27-Foto do difratômetro de raios-X “G8 Discover” da fabricante Bruker, presente no laboratório de caracterizações do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.	41
Figura 28-Foto equipamento de DSC LabSys Evo da fabricante SETARAM presente no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro. ..	43
Figura 29-Curvas de resfriamento simuladas no software Thermo-Calc® para as composições selecionadas. Em a: $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, b: $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ e c: $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$	47
Figura 30-Em a) diagrama binário Cu-Zr simulado no Thermo-Calc®. Em b) seção do diagrama próxima à equimolaridade Cu-Zr, com as fases indicadas.	48
Figura 31- Foto do tarugo da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ produzido após moldagem por sucção.	49
Figura 32-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção (MS).	51
Figura 33-Difratogramas de raios-X das amostras de composição.	52
Figura 34-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ bruta de fusão e após moldagem por sucção(MS)..	53
Figura 35-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ bruta de fusão e após moldagem por sucção(MS), com suas fases indicadas.	54
Figura 36-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção(MS).	55
Figura 37-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção(MS), com suas fases indicadas..	56

Figura 38- Estrutura da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. Símbolo de Pearson: oC68, N° 41.	57
Figura 39- Estrutura da fase AlCu_2Zr . Símbolo de Pearson: cF16, N° 225.....	57
Figura 40- Estrutura da fase CuZr_2 . Símbolo de Pearson: tI6, N° 139.	58
Figura 41- Estrutura da fase AgZr . Símbolo de Pearson: tP4, N° 227.	58
Figura 42- Estrutura da fase AlSn_3Zr_5 . Símbolo de Pearson: hP18, N° 193.....	59
Figura 43- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com o modo elétrons retro-espalhados para as amostras brutas de fusão e submetidas à moldagem por sucção..	62
Figura 44-Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de canhões de emissão de campo (MEV-FEG) da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após processo de moldagem por sucção..	63
Figura 45-Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de canhões de emissão de campo (MEV-FEG) da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após processo de moldagem por sucção..	64
Figura 46- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de canhões de emissão de campo (MEV-FEG) da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após processo de moldagem por sucção..	65
Figura 47– MEV-FEG da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	66
Figura 48- Imagem de microscopia ótica da liga $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ produzida por moldagem por sucção em molde de cobre de 9mm de diâmetro. Adaptado de (LIU et al., 2012).....	67
Figura 49- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$	70
Figura 50- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	71
Figura 51- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$	72
Figura 52-Difratogramas de raios-X da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida à moldagem por sucção antes e depois de experimento de calorimetria diferencial de varredura até 1000°C.....	73

Figura 53- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ submetida à moldagem por sucção levada até 800°C	74
Figura 54-Difratogramas de raios-X da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ submetida à moldagem por sucção e experimento de calorimetria diferencial de varredura até 800°C, em mesma escala.	75
Figura 55- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida à moldagem por sucção levada até 1300°C	76
Figura 56-Sobreposições das curvas de nanoindentação.....	79
Figura 57-Comparação entre as curvas obtidas experimentalmente da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção(em a) e curva encontrada na literatura para a liga amorfa de mesma composição (em b). Adaptado de (CHEN et al., 2010).	80
Figura 58-Curvas de Polarização obtidas para as amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, bruta de fusão e após moldagem por sucção..	83
Figura 59-Curvas de Polarização obtidas para as amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$, bruta de fusão e após moldagem por sucção.	83
Figura 60- Curvas de polarização obtidas para as amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$, bruta de fusão e após moldagem por sucção.....	84
Figura 61-Curva de polarização obtida para liga amorfa $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ em H_2SO_4 0,5N. Adaptado de (ZHANG; LU; SHEK, 2009).	84
Figura 62-Curva de Polarização da liga amorfa $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ em H_2SO_4 1,0N e sua comparação com curvas de latão e aço SUS316. Adaptado de (ZHANG et al., 2008)...	85
Figura 63-Curva de espectrometria de dessorção térmica das amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção.....	88
Figura 64- Curva de espectrometria de dessorção térmica das amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ bruta de fusão e após moldagem por sucção.	89
Figura 65- Curva de espectrometria de dessorção térmica das amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção.	90
Figura 66- Curva de espectrometria de dessorção térmica da liga amorfa $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$. Adaptado de (ISMAIL et al., 2000).	91
Figura 67 -Anexo – Difratograma da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: Oc68, N° 161, (VILLARS, et al., 1985).	102

Figura 68-Anexo – Difratoograma da fase CuZr_2 gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: tI16, Nº 139, (VILLARS, et al., 1985)..	103
Figura 69-Anexo– Difratoograma da fase AlCu_2Zr gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: cF16, Nº 225, (VILLARS, et al., 1985)..	104
Figura 70-Anexo – Difratoograma da fase AgZr gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: tP4, Nº 227, (VILLARS, et al., 1985)..	105
Figura 71-Anexo – Difratoograma da fase AlSn_3Zr_5 gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: hP18, Nº 193, (VILLARS, et al., 1985). .	106
Figura 72– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão, destacando os pontos que foram avaliados com EDS.	107
Figura 73 – Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão.	107
Figura 74– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção, destacando os pontos que foram avaliados com EDS.....	108
Figura 75- Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção.	108
Figura 76– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida à moldagem por sucção, destacando os pontos que foram avaliados com EDS.....	109
Figura 77- Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após moldagem por sucção.	109
Figura 78– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após moldagem por sucção, destacando os pontos que foram avaliados com EDS.	110
Figura 79- - Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após moldagem por sucção.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Ranking de 20 países com maior número de artigos de nanotecnologia indexados na bases de dados “Web of Science” em 2016. Disponível em <statnano.com>. Acesso em 03/01/2017.....	7
Tabela 2- Valores encontrados na literatura para a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) de ligas com capacidade de formação de estado vítreo.....	23
Tabela 3- Resultados dos testes de Nanoindentação.	78
Tabela 4- Resultados dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.	81

1- INTRODUÇÃO

A engenharia microestrutural de ligas metálicas pode otimizar diversas propriedades de um material, como por exemplo suas características: mecânicas, térmicas e resistência à corrosão. Ligas metálicas ditas convencionais possuem tamanho de grão de algumas dezenas de micrômetros, em geral. Ligas nanocristalinas possuem tamanho de grão em escala nanométrica.

Por possuírem microestruturas refinadas e elevada fração volumétrica de átomos presente nos contornos de grão, ligas nanocristalinas podem apresentar propriedades diferenciadas em relação às ligas convencionais com a mesma composição. Assim, estudos sobre a síntese e caracterização de ligas nanocristalinas são de profundo interesse tecnológico.

O elevado calor específico, a elevada difusividade de elementos substitucionais e intersticiais, além da elevada resistência à corrosão são exemplos de algumas propriedades obtidas com refino da microestrutura, quando há a geração de material nanocristalino.

Existem vários métodos de síntese de ligas nanocristalinas, e os mais populares são: moagem mecânica a partir de pó “bulk” até obtenção de grãos nanométricos e posterior densificação; introdução de discordâncias no material por deformação, gerando subgrãos e posteriormente grãos nanométricos; deposição de átomos por “magnetron sputtering”; resfriamento rápido e posterior cristalização controlada se gerada liga metálica amorfa.

Este estudo utiliza o método de síntese moldagem por sucção (“suction casting”), que é classificado como processo de resfriamento rápido. Para que a liga produzida seja nanocristalina por este método, a composição utilizada deve possuir elevada capacidade de formação de estado vítreo.

Os objetivos deste estudo são:

- Obter ligas nanocristalinas com composições baseadas em sistema majoritariamente composto de Cu-Zr, possuidor de elevada capacidade

de formação de estado vítreo, através de resfriamento rápido. As composições selecionadas para estudo são: ($\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$).

- Obter e comparar as propriedades de nanodureza, resistência à corrosão e interação com hidrogênio das ligas brutas de fusão e submetidas ao resfriamento rápido.

Para cumprir tais objetivos, foram realizadas as seguintes etapas de metodologia:

- Simulações de termodinâmica computacional,
- Síntese das ligas nanocristalinas através de resfriamento rápido (moldagem por sucção).
- Caracterizações cristalográficas e morfológicas (DRX, MEV)
- Obtenção de nanodureza por nanoindentação, avaliação de resistência à corrosão por curvas de polarização e avaliação qualitativa de interação com o hidrogênio por hidrogenação seguida de espectrometria de dessorção térmica (TDS).

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta informações importantes sobre a nanotecnologia, ligas nanocristalinas, resfriamento rápido, ligas metálicas amorfas e sua cristalização, capacidade de formação de estado vítreo e métodos de produção de ligas amorfas e nanocristalinas baseados em resfriamento rápido. Assim, será elucidada desde a importância tecnológica de ligas nanocristalinas até a sua produção pelo método utilizado, com base nos conceitos de metalurgia física envolvidos.

2.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia está promovendo uma grande revolução na ciência dos materiais. “Nano” em ciências exatas representa o prefixo 10^{-9} , a Figura 1 situa a ordem de grandeza de tal escala em relação às dimensões moleculares e macroscópicas. De acordo com a norma ISO/TC 229, “nanotecnologias” devem atender a pelo menos um dos dois requisitos:

- Envolver o entendimento e controle da matéria e processos na nanoescala, tipicamente mas não exclusivamente menor do que 100 nanômetros em uma ou mais dimensões, onde surgem fenômenos dependentes do tamanho e que geralmente permitem novas aplicações.
- Utilização das propriedades dos materiais na nanoescala, que diferem das propriedades de átomos individuais, moléculas e materiais “bulk”, para criar melhores materiais, dispositivos e sistemas que explorem essas novas propriedades.

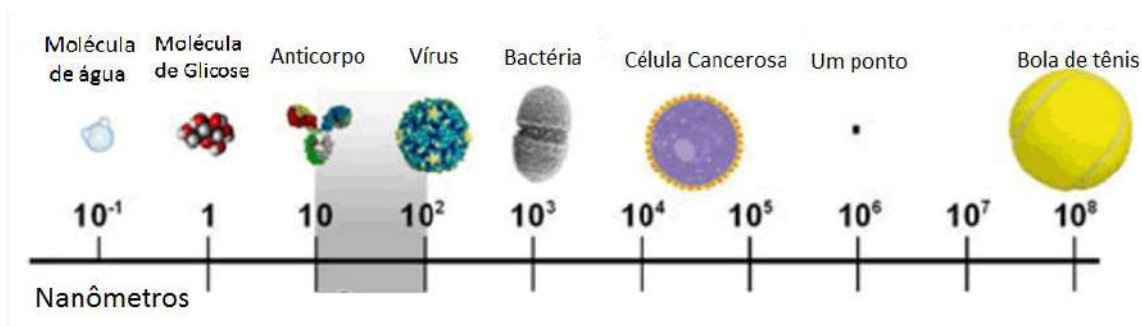


Figura 1- Ordem de grandeza de dimensões selecionadas para exemplificar a nanoescala (destacada em cinza). Adaptado de figura disponível em <<https://nano.cancer.gov/learn/understanding>>. Acesso em 03/01/2017.

A engenharia na nanoescala é capaz de promover aumentos significativos em propriedades de interesse dos materiais, como: resistência mecânica, capacidade de armazenamento de hidrogênio, reatividade e seletividade, condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão e biocompatibilidade. Existem vários exemplos de materiais desenvolvidos com nanotecnologia em diversas áreas: ligas metálicas nanoestruturadas para armazenamento de hidrogênio (SHAO *et al.*, 2012), revestimentos super-hidrofóbicos com nanopartículas de sílica (BRAVO *et al.*, 2007), fármacos desenvolvidos com sistema de “delivery” das substâncias ativas em alvo específico no corpo (FAROKHZAD; LANGER, 2009), transistores de maior performance (CHAU *et al.*, 2005), cimentos com nanotubos de carbono que possuem maior resistência mecânica (KONSTA-GDOUTOS, *et al.*, 2010), entre outros.

Uma propriedade muito importante para a maioria dos nanomateriais é a elevada área superficial em relação ao volume. Esse fato pode gerar vários efeitos, como por exemplo, o aumento de reatividade e de sorção de gases (KUNG; KUNG, 2004).

Outro exemplo de propriedade fortemente dependente do tamanho de partícula está em (ZHOU *et al.*, 2010), foi verificado que energia de ativação para a reestruturação de superfície de nanopartículas de Au é fortemente dependente do tamanho das nanopartículas (Figura 2).

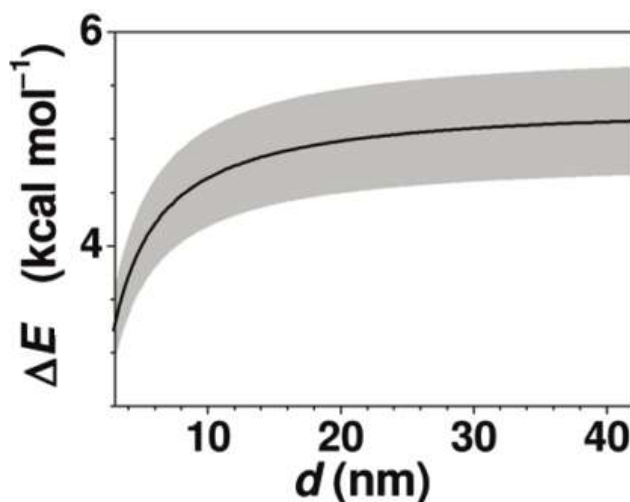


Figura 2-Exemplo de propriedade fortemente dependente do tamanho de nanopartículas: energia de ativação de reestruturação de superfície de nanopartículas de ouro em função do tamanho das nanopartículas. Adaptado de (ZHOU *et al.*, 2010).

O vasto potencial de aplicação da nanotecnologia no desenvolvimento de novos produtos é refletido no aumento do número de patentes envolvendo nanotecnologia nos últimos anos. A figura3 mostra o importante aumento drástico do número de patentes publicadas em nanotecnologia de 1976 a 2006 pelos órgãos: UPSTO (“United States Patent and Trademark Office”) e EPO (“European Patent Office”). O número de patentes publicadas em nanotecnologia pelo órgão japonês JPO(“Japan Patent Office”)também aumentou de 1976 a 2003, e diminuiu de 2003 a 2005 devido ao atraso entre a publicação ea concessão de patentes no JPO(CHENet *al.*, 2008).

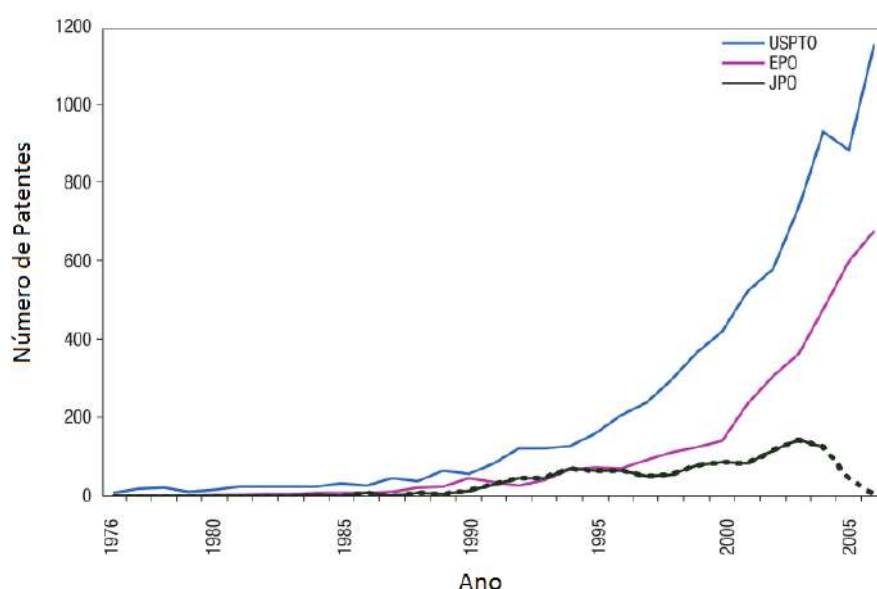


Figura 3- Número de patentes publicadas por ano de 1976 a 2005 pelos órgão:UPSTO (“United States Patent and Trademark Office”), JPO(“Japan Patent Office”) e EPO (“European Patent Office”).Adaptado de (CHEN,et al., 2008).

No Brasil o número de patentes depositadas em nanotecnologia segundo a base de dados do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) aumentou muito entre 2005 e 2009(SANT’ANNA, *et al.*, 2015) , provavelmente fruto dos diversos editais de financiamento da FINEP e do CNPq voltados para a área, que começaram a partir de 2003.

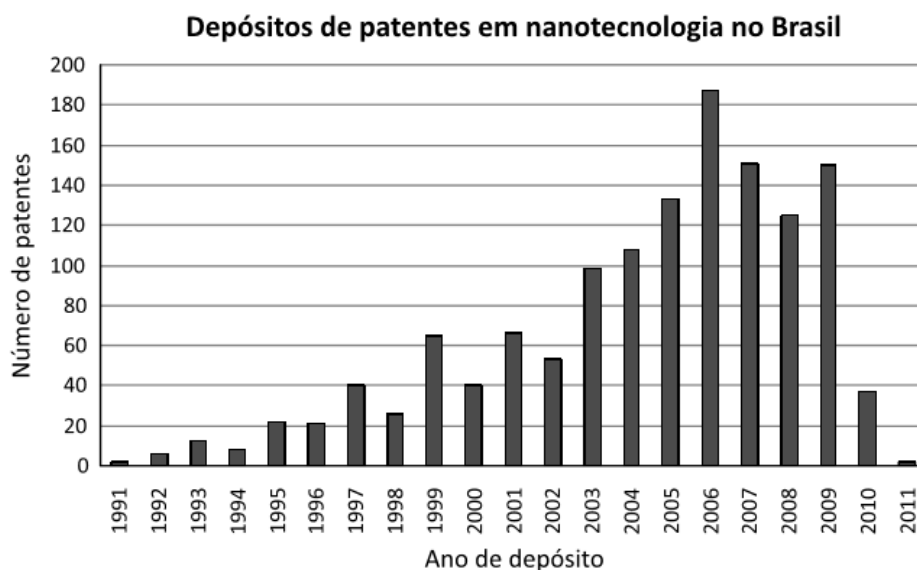


Figura 4- Número de patentes depositadas no Brasil por ano de 1991 a 2011 segundo a base de dados do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial).

A fim de otimizar as propriedades dos materiais com nanotecnologia, é necessário o conhecimento do comportamento da matéria em tal escala e suas influências nas propriedades macroscópicas. Esforços nesse sentido têm crescido e isso é representado na Figura 5 pelo aumento do número de publicações indexadas na base de dados “Web of Science” na área da nanomateriais, com as palavras “nanomaterials”, “nanoparticles” e “nanostructure” (BAER *et al.*, 2013).

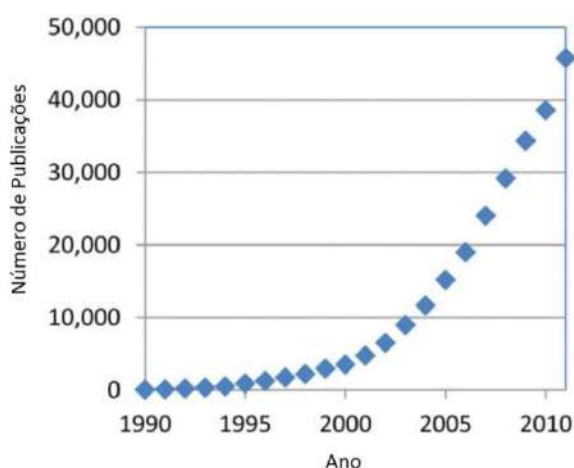


Figura 5- Número de publicações por ano indexadas na base de dados “Web of Science” com as palavras “nanomaterials”, “nanoparticles” e “nanostructure”. Adaptado de (BAER *et al.*, 2013).

Segundo o site “STATNANO” o Brasil está no décimo sétimo lugar no ranking mundial de publicações em Nanotecnologia indexadas na base de dados “Web of Science”. O Brasil é o único país da América Latina entre os 20 primeiros.

Tabela 1- Ranking de 20 países com maior número de artigos de nanotecnologia indexados na bases de dados “Web of Science” em 2016. Disponível em <statnano.com>. Acesso em 03/01/2017.

Posição	País	Número de artigos indexados em 2016	Porcentagem do total (%)
1	China	47,455	34.51
2	USA	22,337	16.25
3	Índia	11,066	8.05
4	Coréia do Sul	8,386	6.1
5	Alemanha	7,963	5.79
6	Irã	7,583	5.52
7	Japão	6,952	5.06
8	França	5,313	3.86
9	Inglaterra	5,038	3.66
10	Espanha	4,178	3.04
11	Rússia	4,124	3.0
12	Itália	3,901	2.84
13	Austrália	3,406	2.48
14	Canadá	3,018	2.19
15	Taiwan	2,831	2.06
16	Arábia Saudita	2,489	1.81
17	Brasil	2,471	1.8
18	Polônia	2,300	1.67
19	Singapura	2,170	1.58
20	Turquia	2,056	1.5

Introduzido o conceito de nanotecnologia e apresentados os dados sobre o seu vasto potencial de aplicação e crescimento em números de publicações, é justificada a demanda brasileira em produção intelectual na área. Este trabalho vem corroborar com o conhecimento na área de nanometalurgia, para tal serão apresentados seus principais conceitos nas seções a seguir.

2.2 Ligas nanocristalinas e sua importância tecnológica

Um grão é uma porção organizada do material em que todos os átomos possuem a mesma orientação cristalina. Entre estas regiões organizadas existem regiões com menor organização chamadas contornos de grão.

Ligas metálicas convencionais possuem tamanho de grão em escala micrométrica, enquanto nas ligas metálicas nanocristalinas o tamanho de grão está na nanoescala (SURYANARAYANA; KOCH, 2000). Devido a sua natureza intrínseca de pequenos grãos, tais materiais possuem volume significativo de átomos nos contornos de grão. Tal fato é responsável por grandes diferenças em algumas propriedades destes materiais em relação aos convencionais, e creditam aos materiais nanocristalinos a atenção especial que têm recebido por físicos, químicos e engenheiros nas últimas décadas.

A figura 6 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de ligas de Cobre produzidas por “magnetron sputtering”, com seus respectivos tamanhos médios de grão na nanoescala, a fim de exemplificar ligas nanocristalinas.

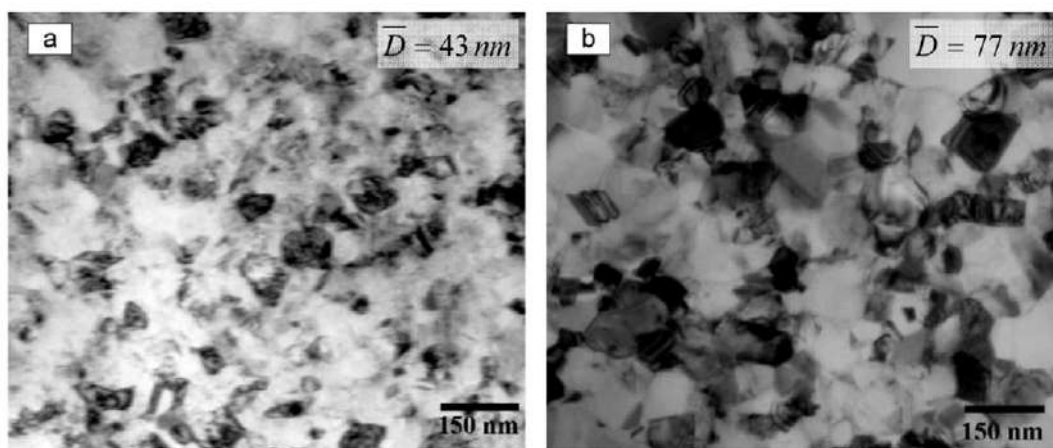


Figura 6- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de ligas nanocristalinas de cobre produzidas por “magnetron sputtering” com seus respectivos tamanhos médios de grão. Em a): liga logo após a deposição por “magnetron sputtering”, em b): liga após tratamento térmico de 300°C por uma hora, na qual houve aumento do tamanho médio de grão. Adaptado de (SIMÕES et al., 2010).

A estrutura dos contornos de grão determina a difusividade, a taxa de sinterização e de crescimento de grão. O cerne da questão a respeito da natureza do arranjo atômico nos contornos de grão de materiais nanocristalinos é de grande importância, porém ainda não está resolvido. Foi sugerido que os contornos de grão em materiais nanocristalinos apresentam alta desorganização, em comparação aos contornos de grãos de materiais convencionais (NASTASI, *et al.*, 1994).

Outros pesquisadores chegaram a conclusões contrárias a respeito do assunto, em (WOLF; YIP, 1992) caracterizações como difração de raios-X, espectroscopia Raman e imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução sugeriram que a estrutura dos contornos de grão em materiais nanocristalinos é similar a de materiais convencionais. Já em (HORITA *et al.*, 1996), através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi constatado que não havia evidência de fase excessivamente desordenada nos contornos de grão de materiais com tamanhos de grão sub-micrométricos.

Como exemplo de propriedades diferenciadas de ligas nanocristalinas comparadas à ligas convencionais, citam-se: elevada difusividade de elementos intersticiais e substitucionais, elevado calor específico, elevada resistividade elétrica e elevada resistência à corrosão. Em ligas utilizadas para armazenamento de Hidrogênio, a microestrutura mais refinada pode levar à cinética mais eficiente de absorção e dessorção do gás.

A difusividade de elementos intersticiais e substitucionais em materiais nanocristalinos pode ser muito superior se comparada a materiais convencionais, uma vez que o número de contornos de grão é grande e o excesso de interfaces promove um acréscimo significativo em percurso de curta distância (“short range diffusion”). Como um exemplo, estudos realizados com cobre nanocristalino resultaram em aumento de 2-4 ordens de grandeza para a difusão da prata em contornos de grão (SCHUMACHER *et al.*, 1989). Uma consequência importante da difusividade aumentada é a sinterização de pós nanocristalinos a menores temperaturas do que pós convencionais (SURYANARAYANA; KOCH, 2000).

A constante elástica de materiais nanocristalinos foi reportada como ora reduzida (NASTASI, *et al.* 1994), ora inalterada (SHEN *et al.*, 1995). Em relação ao efeito

da porosidade, resultados encontrados na literatura sugerem que o módulo elástico tende a diminuir com o aumento de porosidade do material (KRSTIC *et al.* 1993).

O calor específico em materiais nanocristalinos é inversamente proporcional ao tamanho de grão, como verificado em (HELLSTERN *et al.*, 1989). Foram encontrados na literatura outros resultados que corroboram neste sentido, filmes nanocristalinos de zircônia estabilizada com Ítria produzidos por deposição química à vapor tem sua condutividade térmica aumentada com o aumento do tamanho de grão (SOYEZ *et al.*, 2000).

A ductilidade em materiais nanocristalinos foi reportada como diminuída devido a não ocorrência dos mecanismos usuais de geração e movimento de discordâncias (SURYANARAYANA; KOCH, 2000). No entanto, foi verificado em (INOUE *et al.*, 1994), nível aceitável de ductilidade para material com aproximadamente 20% de volume nanocristalino em matriz amorfa.

O excesso de contornos de grão em ligas nanocristalinas aumenta a resistividade elétrica do material. À temperatura ambiente, a resistividade elétrica aumenta com a diminuição do tamanho de grão, e essas observações são condizentes com a teoria de espalhamento eletrônico nos contornos de grão (SURYANARAYANA; KOCH, 2000). Foi verificada a diminuição drástica de resistividade elétrica em ligas nanocristalinas de Fe-Cu-Si-B com o aumento do tamanho de grão (LIU *et al.*, 1993).

Materiais nanocristalinos apresentaram morfologia de corrosão mais uniforme em meio ácido e resistência localizada à corrosão mais elevada se comparados aos materiais convencionais, pois materiais convencionais sofrem excessivo efeito de corrosão intergranular. Apesar de materiais nanocristalinos apresentarem mais contornos de grão, o processo de corrosão intergranular é atenuado (OSMOLA *et al.*, 1993). Ligas nanocristalinas de Ni-W produzidas por eletrodeposição se mostraram promissoras como recobrimentos anti-corrosivos (ALIMADADI *et al.*, 2009).

A cinética de absorção e dessorção de hidrogênio em MgH₂ produzido a partir de magnésio nanocristalino é mais rápida se comparada à produção do material com Magnésio microcristalino. Além disso, o refino da microestrutura da liga de Magnésio leva a funcionamento em temperaturas menores e diminui energia de ativação para a hidrogenação (ZALUSKA *et al.*, 1999).

Assim, devido às propriedades anteriormente citadas, aplicações a destacar de ligas nanocristalinas são: recobrimentos anti-corrosivos, barreiras térmicas, isolantes elétricos e ligas com cinética mais eficiente de absorção e dessorção para armazenamento de hidrogênio.

Para produzir as ligas nanocristalinas neste trabalho foi utilizado o método de moldagem por sucção que é um processo de resfriamento rápido geralmente utilizado com o fim de produzir ligas amorfas. Assim, é necessário seguir a seção de referências bibliográficas realizando as considerações necessárias a respeito da solidificação fora do equilíbrio (resfriamento rápido).

2.3 Solidificação convencional x solidificação fora do equilíbrio (resfriamento rápido)

Ligas metálicas produzidas a partir de fusões sem posterior têmpera geralmente resultam em grãos com diâmetro médio de algumas dezenas de micrômetros. Em tais materiais segue-se a sequência de fenômenos da figura 7, que consiste na nucleação de pequenos cristalitos e crescimento de grãos micrométricos.

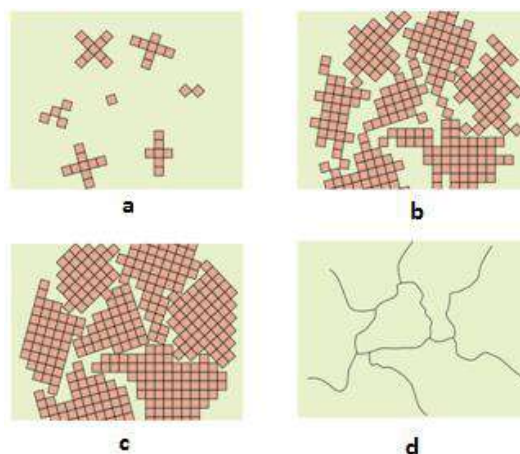


Figura 7- Solidificação convencional de materiais policristalinos para exemplificar a formação de grãos e contornos de grão. Em (a) pequenos núcleos de cristalito, (b) crescimento dos cristalitos, (c) completa a solidificação, surgem grãos com formas irregulares, (d) as linhas pretas representam os contornos de grão. Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

A solidificação convencional ocorre com os processos de cristalização, que envolve nucleação e crescimento. Para tratar sobre os fenômenos de cristalização, é necessário tratar dos conceitos de: fase, diagramas de fase e transformações de fase.

Uma fase pode ser definida como uma porção do sistema cujas propriedades e composição são homogêneas e que é fisicamente distinta de outras partes do sistema. Os componentes de uma fase são elementos químicos ou compostos químicos que compõem o sistema, e a composição de uma fase ou sistema pode ser descrita em função das quantidades destes componentes (PORTER *et al*, 2009).

Assim, o estudo das transformações de fase é relacionado ao modo como uma fase se transforma em outra(s) fases ou em mistura(s) de fases. A estabilidade de uma fase está relacionada com sua energia livre de Gibbs (G). E esta grandeza pode ser definida para um sistema como:

$$G = H - TS \quad \text{Equação 1}$$

Onde T é a temperatura do sistema, S é a entropia do sistema e H é a entalpia do sistema, que por sua vez é definida como:

$$H = E + PV \quad \text{Equação 2}$$

A energia interna do sistema é E, P é sua pressão e V seu volume.

Um sistema fechado é dito em equilíbrio quando está em estado mais estável, ou seja, sua energia não irá espontaneamente mudar com o passar do tempo. Sob valores constantes de temperatura e pressão, um sistema fechado estará em equilíbrio estável se tiver o menor valor de energia livre de Gibbs. O que é matematicamente traduzido por:

$$dG = 0 \quad \text{Equação 3}$$

O diagrama a seguir (figura 8) elucida estas informações. Nele está representada uma variação esquemática de energia livre de Gibbs com o arranjo de átomos. A configuração 'B' possui $dG = 0$, mas não tem o menor valor de energia livre, assim é chamada de configuração de equilíbrio metaestável. Neste caso, o arranjo de átomos

“A” tem o menor valor de energia livre e é chamado de configuração de equilíbrio estável (PORTER *et. al*, 2009).

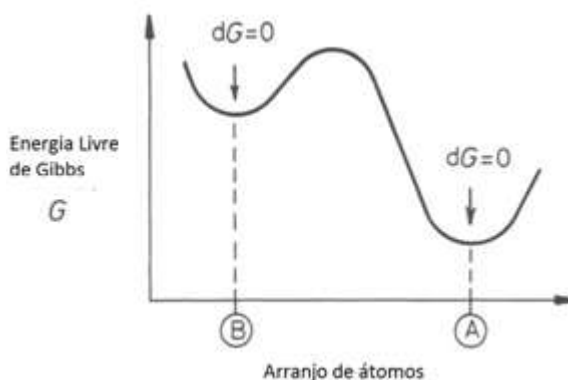


Figura 8- Diagrama esquemático de variação de energia livre de Gibbs com o arranjo de átomos. A configuração ‘B’ é chamada de configuração de equilíbrio metaestável. O arranjo de átomos “A” tem o menor valor de energia livre e é chamado de configuração de equilíbrio estável. Adaptado de (PORTER *et al.*, 2009).

Qualquer transformação de fase espontânea resulta em decréscimo de energia livre de Gibbs, ou seja, o sistema tende a buscar o estado de menor energia livre de Gibbs. Assim, o critério necessário para que uma transformação de fase espontânea ocorra é:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad \text{Equação 4}$$

Onde G_1 e G_2 são as energias livres de Gibbs dos estados inicial e final, respectivamente. A transformação não necessita ir direto para o estado de menor energia, podendo passar por vários estados metaestáveis.

A energia livre de Gibbs varia com a temperatura (dependência definida na equação 1) e com a pressão do sistema (dependência definida na equação 2). Assim as transformações de fase devem ser consideradas sob condições de composição, temperatura e pressão do sistema.

Um diagrama de fases é uma representação gráfica das fases estáveis de um sistema em função de fatores como: composição, temperatura e pressão constante. Na figura 9 está representado um diagrama binário simples da liga Pb-Sn, para elucidar conceitos necessários sobre a cristalização. Acima da linha “Liquidus” o material está totalmente líquido. Dada uma composição escolhida no diagrama, a temperatura onde a

fusão é completa chama-se T_L e a temperatura onde a fusão é iniciada (começa a formação de fase líquida) é chamada T_m . As temperaturas T_L definem a linha Liquidus.

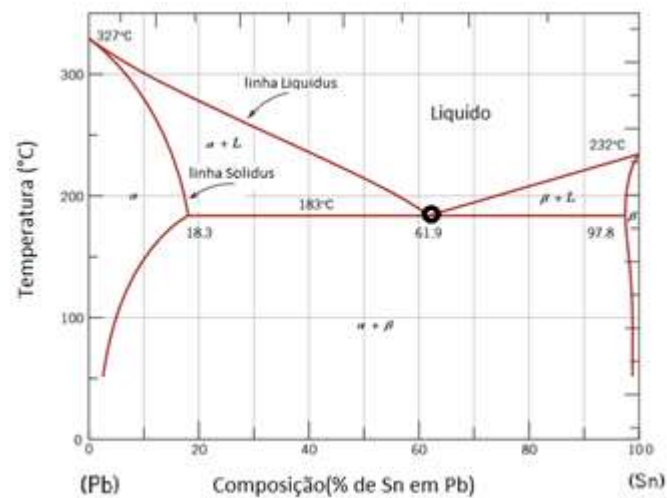


Figura 9- Diagrama binário da liga Pb-Sn com destaque para o ponto eutético, onde a solidificação gera a fase $\alpha + \beta$ diretamente a partir do líquido. Adaptado de (MASSALSKI et al., 1990).

O ponto circulado (61,9% de Sn em Pb) é chamado ponto eutético, ou seja, ao resfriar o material líquido com esta composição, a liga se solidifica formando a fase $\alpha + \beta$. No ponto eutético, $T_m = T_L$

Para representar as fases estáveis de sistemas de três elementos a uma dada temperatura geralmente utiliza-se o diagrama em forma triangular traçado de acordo com uma isoterma definida. Cada lado representa a escala de quantidade de um elemento e cada elemento é colocado em um vértice. Cada região do diagrama representa uma fase diferente ou equilíbrio entre fases. A figura 10 mostra um exemplo de diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni à 1atm e temperatura 900°C (CAMPBELL, 2012).

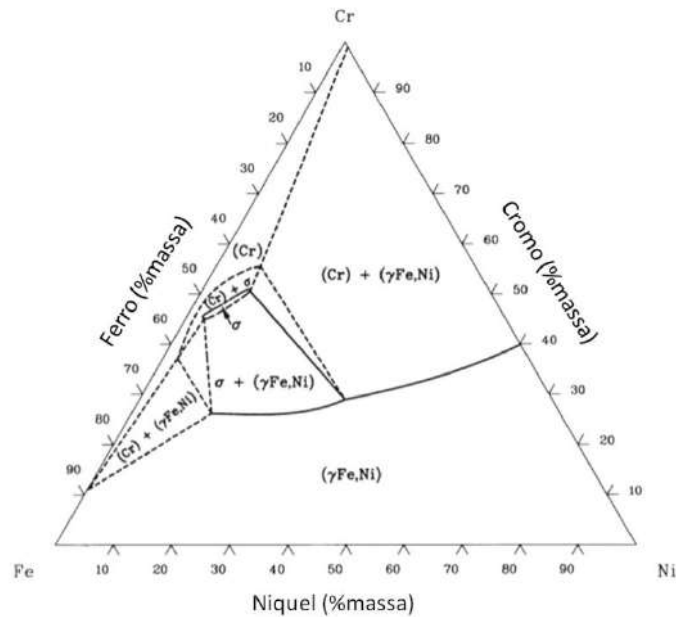


Figura 10- Diagrama ternário do sistema ternário Fe-Cr-Ni à pressão de 1atm e 900°C, utilizado como exemplo. Adaptado de (CAMPBELL, 2012).

Para mais de três elementos torna-se difícil a representação de seções isotérmicas e por isso são utilizadas curvas de resfriamento, que também é um tipo de diagrama de fases. Uma curva de resfriamento apresenta a fração de fases estáveis a uma dada temperatura. Por exemplo, na figura 11 está a curva de resfriamento simulada para a composição $Zr_{42}Al_8$. As curvas vermelhas significam que a presença de fase líquida está indo de 100% a 0% enquanto a presença da fase cúbica de corpo centrado (ccc) está indo de 0% a 100%, com a diminuição da temperatura de 1700°C para 1400°C. A região de interseção entre estas curvas representa as duas fases em equilíbrio.

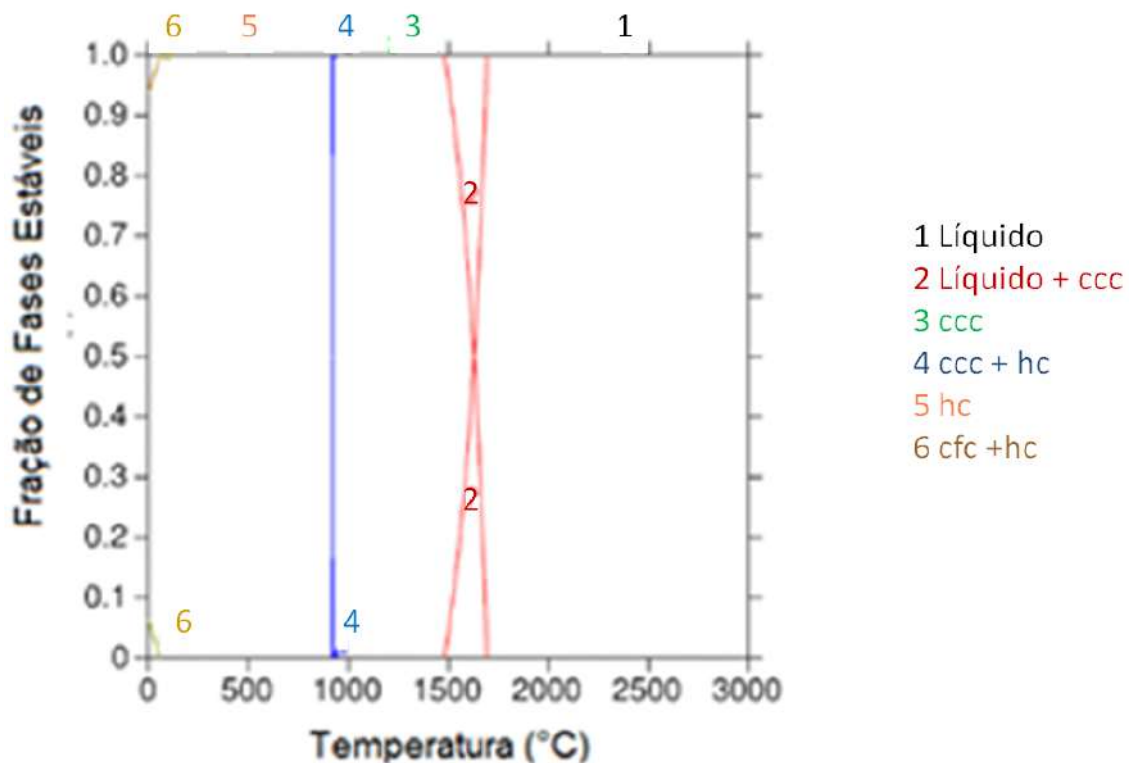


Figura 11- Curva de Resfriamento simulada no software Thermocalc para a composição $Zr_{42}Al_8$ à pressão de 1 atm. As linhas vermelhas, azuis e marrons representam que duas fases estão em equilíbrio na temperatura avaliada. As fases sólidas indicadas são : cúbica de corpo centrado (ccc), hexagonal compacta (hc) e cúbica de face centrada (cfc).

Ainda que estes diagramas representem solidificações que ocorrem muito lentamente, seu estudo é de profundo interesse para a produção de ligas amorfas e nanocristalinas através de solidificação fora do equilíbrio, pois fornecem informações sobre a capacidade de formação de estado vítreo de uma composição.

A solidificação é dita fora do equilíbrio quando o material passa do estado líquido para estado o sólido muito rapidamente e assim os processos convencionais de nucleação e crescimento de cristalito (representados na figura 7) podem ser inibidos levando à formação de material amorfo, caso a liga possua elevada capacidade de formação de estado vítreo.

O processo de crescimento de cristalito para a formação de grão é dado pela dissolução de precipitados menores e conseqüente difusão atômica para precipitados maiores. Se a taxa de resfriamento do processo não for suficiente para levar o material

para o estado amorfo, mas for elevada o bastante para não favorecer o crescimento de cristalito, o material produzido provavelmente será nanocristalino.

Outra rota de obtenção de ligas nanocristalinas é a partir da cristalização controlada de materiais amorfos. Para abordar este assunto, na seção seguinte mais considerações fundamentais serão feitas sobre ligas metálicas amorfas.

2.4 Ligas metálicas amorfas e sua cristalização

Ligas metálicas amorfas são sólidos amorfos ou com baixa fração de volume cristalino detectável. Como elucidado anteriormente, uma rota de obtenção de tais materiais é o resfriamento rápido. A cristalização de ligas metálicas amorfas é relevante no contexto deste trabalho e por isso será tratada nesta seção. Para isso será necessário introduzir os conceitos de: T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de cristalização) e T_m (temperatura do começo da fusão).

No caso do vidro, ocorre a transformação para o estado de líquido super-resfriado acima da T_g , fenômeno relacionado à relaxação estrutural (CALLISTER; RETHWISCH, 2007). Com o aumento da temperatura, os átomos ganham mobilidade atômica, o que resulta em diferença do comportamento da capacidade térmica e volume específico como função da temperatura (figura 12).

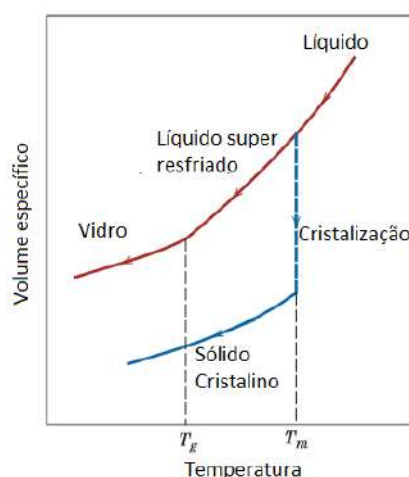


Figura 12- Contraste do comportamento da curva volume específico versus temperatura para o vidro e sólido cristalino. A temperatura T_g marca a transição entre o estado vítreo e líquido super resfriado. Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

No caso de ligas metálicas amorfas, aumentar a temperatura a partir da T_g leva o sistema do estado de relaxação estrutural para o estado cristalino, e o começo da cristalização se dá à temperatura T_x . Em experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com aquecimento, o ganho de mobilidade atômica à T_g é representado por ganho de energia. A cristalização de uma liga metálica amorfa é marcada por um pico exotérmico, que representa a saída do sistema de um equilíbrio metaestável para um equilíbrio estável (de menor energia livre de Gibbs). A liga cristalina tem seu processo de fusão iniciado à temperatura de fusão T_m , marcado por um pico endotérmico.

A figura 13 apresenta curvas de calorimetria diferencial de varredura encontradas na literatura para ligas metálicas amorfas produzidas por moldagem or sucção em molde de cobre com 12 mm de diâmetro, de composição $(\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{100-x}(\text{Ag}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_x$ ($x=4-20$ at.%) (ZHANG, *et al.*, 2008) . A taxa de aquecimento utilizada neste artigo 40.2K/min. A curva com $x=16$ apresenta o resultado da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, composição selecionada neste estudo. A temperatura de cristalização (T_x) desta liga é 780 K, sua é T_g 705K e devido à ausência de pico endotérmico em aquecimento no gráfico, conclui-se que o ponto de fusão está acima de 950 K. A curva para $x = 20$ apresenta dois picos exotérmicos, associados à cristalização de duas fases diferentes, não identificadas no artigo.

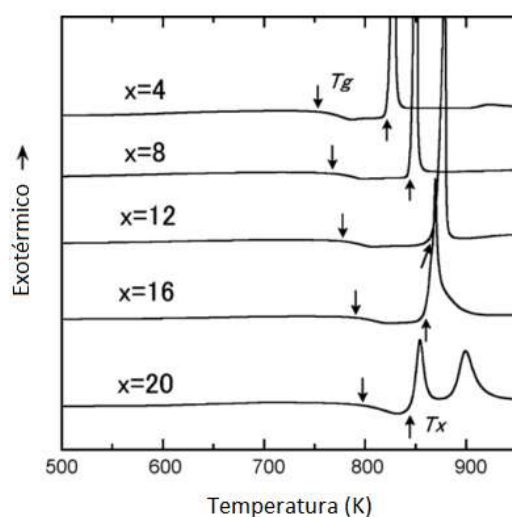
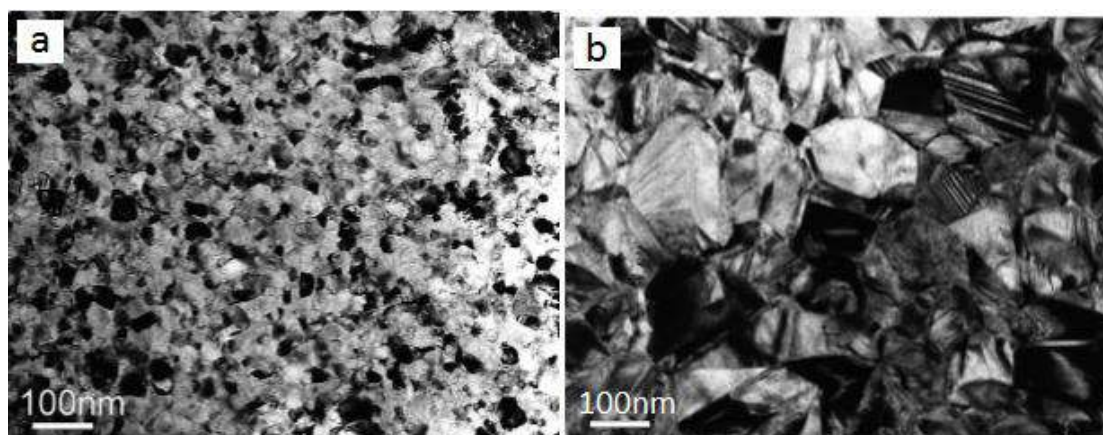


Figura 13- Curva de DSC encontrada na literatura para ligas metálicas amorfas produzidas por moldagem por sucção com composição $(\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{100-x}(\text{Ag}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_x$ ($x=4-20$ at.%). A liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ($x=16$) possui $T_x = 780\text{K}$, $T_g = 705\text{K}$ e T_m maior do que 950K. Adaptado de (ZHANG, *et al.*, 2008).

Para obter o produto nanocristalino a partir de matriz amorfa, faz-se necessário realizar a cristalização controlada, processo no qual o material é aquecido sob temperaturas e tempos determinados. Assim, os átomos ganham energia para se mover dentro da estrutura e se organizam nucleando cristalitos e formando grãos. Com o controle do tempo e da temperatura do sistema, pode-se controlar o tamanho de grão obtido ao final do processo. Além disso, é necessário que a liga possua inoculantes em sua composição para aumentar a taxa de nucleação.

A figura 14 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão da liga nanocristalina $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{49.7}$ produzida pelo método “HPT” (“High Pressure Torsion”) e o aumento de grão devido ao tratamento térmico (450°C por 1 hora). No estudo em questão, foi verificado que a ocorrência de fases muda com o tamanho de grão (WAITZ *et al.*, 2004).



*Figura 14- Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtidas no modo campo claro. Em a) liga nanocristalina $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{49.7}$ produzida pelo método “HPT” (“High Pressure Torsion”), em b) mesma liga, submetida a tratamento térmico (450°C por 1 hora), onde percebe-se o aumento do tamanho de grão. Adaptado de (WAITZ *et al.*, 2004).*

A difração de raios-X é uma técnica de caracterização muito utilizada para verificar o grau de cristalinidade da amostra. Partindo de uma liga metálica amorfa e realizando a cristalização controlada, é possível observar o aumento e estreitamento dos picos no difratograma de raios-X. Como exemplo, a figura 15 apresenta os difratogramas de uma amostra de liga metálica inicialmente amorfa $\text{Fe}_{86}\text{B}_6\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ que foi cristalizada por efeito Joule (DOS SANTOS; DOS SANTOS, 2001).

Com a aplicação de corrente 1.0 A o difratograma da amostra apresenta um halo amorfo. Com a aplicação de 1.4 A, a região que continha o halo começa a se definir em pico largo, a liga está nanocristalina. Com o aumento da corrente aplicada, o pico fica mais estreito e intenso.

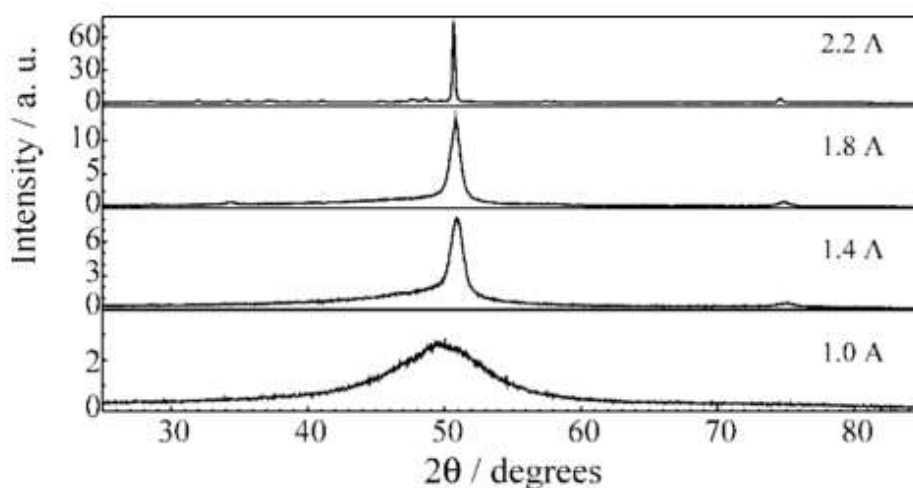


Figura 15 - Evolução de intensidades de difração de raios-X medidas in-situ durante efeito Joule, da liga amorfa Fe₈₆B₆Zr₇Cu₁. Com aplicação de 1.0 A, a liga ainda está amorfa. Com 1.8 A está nanocristalina com tamanho de grão 10nm, em 2.2 A a amostra está cristalina. Adaptado de (DOS SANTOS; DOS SANTOS, 2001)

Introduzidos os conceitos necessários, é possível tratar da capacidade de formação de estado vítreo (“glass forming ability”, em inglês) e seus principais critérios.

2.5 Principais considerações sobre a capacidade de formação de estado vítreo

A capacidade de formação de estado vítreo (“glass forming ability” ou simplesmente “GFA”) define o quão é viável a obtenção de liga metálica amorfa através de solidificação fora do equilíbrio. Os principais critérios na qual ela está baseada são: razão crítica de resfriamento (R_c), temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}), eutético profundo, a diferença entre a temperatura de cristalização e de transição vítrea, fatores topológicos e diâmetro máximo.

2.5.1 Razão crítica de resfriamento

Através de métodos de resfriamento rápido, materiais de fração cristalina detectável igual a 10^{-6} podem ser produzidos. Essa condição só pode ser alcançada se a liga fundida for resfriada a taxas igual ou acima da sua razão crítica de resfriamento (R_c) até temperatura inferior a sua T_g . A composição do material e dimensão do produto definem R_c .

Este conceito pode ser facilmente entendido com o uso de diagramas T-T-T (temperatura-tempo-transformação). A Figura 16 mostra um diagrama T-T-T de uma liga hipotética, que possui dois campos: do estado líquido e do estado cristalino. As curvas 1 e 2 são chamadas curvas de transformação e se situam nos campos das fases que são estáveis dados os resfriamentos que definem as curvas.

Assim, a curva 1 leva o material completamente líquido (acima de T_ℓ) até o campo cristalino, fazendo a cristalização se iniciar à temperatura T_1 . Seguindo a curva 1 até temperaturas menores do que a T_g , o resultado é um material cristalino. No entanto, se forem tomadas curvas com taxas de resfriamento maiores do que a curva 2 de $T > T_\ell$ até $T < T_g$, a transformação não passará pelo campo cristalino e o resultado será uma liga metálica amorfa. A taxa de resfriamento representada pela curva 2 é a R_c do sistema (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

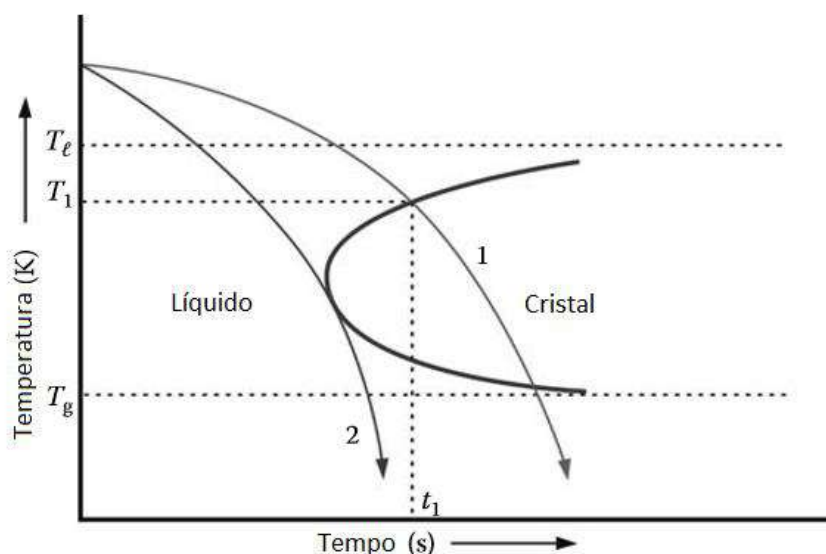


Figura 16 - Curva T-T-T de uma liga hipotética com dois campos: o cristalino e o líquido. Seguindo a curva 1 é obtido material cristalino e seguindo curvas com taxas de resfriamento maiores do que as representadas pela curva 2 são obtidas ligas metálicas amorfas. A curva 2 define a R_c do sistema. Adaptado de (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

Estudos mostram que R_c diminui com o aumento do número de componentes do sistema. Metais puros apresentam R_c variando entre 10^{10} – 10^{12} K/s, enquanto ligas multicomponentes podem possuir R_c menor do que 1 K/s. Exemplos da literatura são: $\text{Pd}_{37.5}\text{Cu}_{32.5}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, $R_c = 1,3 \times 10^{-2}$ K/s (NISHIYAMA; INOUE, 2002) e $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_{17.5}\text{Cu}_{32.5}\text{P}_{20}$, $R_c = 0,067$ K/s (NISHIYAMA *et al.*, 2006).

2.5.2 Temperatura reduzida de transição vítrea (T_{rg})

Quando uma liga líquida de composição com alta capacidade de formação de estado vítreo é resfriada de $T >$ temperatura de final de fusão (T_l) até $T < T_g$, sua viscosidade é elevada e há a formação do estado vítreo. Com base em cinética de nucleação de cristais e valores de viscosidade, foi sugerido que a razão entre a T_g e a T_l deve ser um bom indicador da capacidade de formação de estado vítreo da liga. Dessa maneira foi definida a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) em (TURNBULL, 1969):

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad \text{Equação 5}$$

Ainda na mesma referência, foi sugerido que para $T_{rg} \geq 2/3$, a nucleação homogênea de fase cristalina é completamente suprimida. Valores menores de T_{rg} (em torno de 0.5) podem produzir ligas metálicas amorfas, porém quanto maior o valor de T_{rg} , maior a capacidade de formação de estado vítreo do material (TAN *et al.*, 2003). A Tabela 2 apresenta valores encontrados na literatura de T_{rg} . Este conceito está relacionado com a noção de eutético profundo, que será elucidado na seção seguinte.

Tabela 2- Valores encontrados na literatura para a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) de ligas com capacidade de formação de estado vítreo.

Composição	T_{rg}	Referência
Cu₆₅Hf₃₅	0.62	(XIA <i>et al.</i> , 2006)
Cu₄₉Hf₄₂Al₉	0.62	(JIA <i>et al.</i> , 2006)
La₆₂Al_{15.5}(CuNi)_{22.3}	0.58	(TAN <i>et al.</i> , 2003)
La_{50.2}Al_{20.5}(CuNi)_{29.3}	0.47	(TAN <i>et al.</i> , 2003)

2.5.3 Eutético Profundo

Experimentalmente foi mostrado que o valor de T_g diminui fracamente com a adição do segundo elemento em sistemas binários, enquanto linha Liquidus manifesta uma mudança mais acentuada. A variação temperatura de final da fusão (T_ℓ) com a composição está diretamente ligada à noção de eutético profundo (GUO *et al.*, 2004). A figura 17 apresenta diagramas de fases e variações esquemáticas de T_g e T_ℓ com a composição da liga.

O Eutético é dito profundo quando sua linha Liquidus é mais inclinada, em contraste com o chamado Eutético Raso. Como a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) é inversamente proporcional à T_ℓ , a maior variação na T_ℓ com a composição (eutético profundo) leva ao maior aumento da T_{rg} com a composição. A variação da T_g com a composição também deve ser considerada, no entanto ela é em geral menor do que a variação da T_ℓ .

É possível notar que a composição que possui a maior T_{rg} é a composição eutética do sistema de eutético profundo. Assim, esta composição possui a maior capacidade de formação de estado vítreo. Este motivo explica a grande quantidade de ligas metálicas amorfas produzidas com composições próximas ao ponto eutético e suas pequenas variações, situação que inclui os sistemas de estudos selecionados neste trabalho.

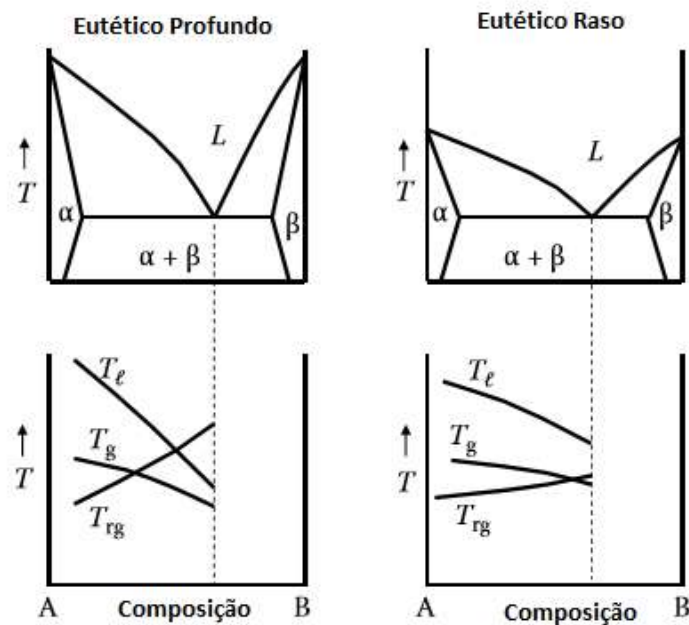


Figura 17- Variação esquemática da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de final da fusão (T_l) e temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) com a composição em diagrama binário hipotético. A composição eutética do sistema de eutético profundo possui a maior T_{rg} e, portanto, a maior capacidade de formação de estado vítreo. Adaptado de (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

O critério do eutético profundo tem sido largamente utilizado para prever composições com elevada capacidade de formação de estado vítreo. No entanto, algumas composições fora do eutético são mais promissoras para a formação de ligas metálicas amorfas. Na tentativa de explicar tal fato foram propostos fatores topológicos, que serão apresentados a seguir.

2.5.4 Fatores topológicos

Através de análise de dados sobre ligas metálicas amorfas binárias, foi proposto que a razão entre os raios atômicos dos elementos majoritários e minoritários varia entre 0,79 e 1,41(CAHN, 1991). Os elementos em minoria proporcionam distorção na rede, desestabilizando a fase cristalina e facilitando a formação de fase vítrea.

Usando teoria da elasticidade atômica, Egami e Waseda (EGAMI; WASEDA, 1983) calcularam os níveis de tensão em soluções sólidas (assumindo que o soluto ocupa posições substitucionais na rede) e na fase vítrea. Foi observado que na fase vítrea as flutuações de tensão local e suas energias associadas não sofrem alterações significantes com a quantidade de soluto, o que está de acordo com o fato de lacunas acomodarem tensões. Em contrapartida, para a solução sólida, a energia associada à distorção da rede aumenta linearmente com a concentração de soluto.

A partir de uma concentração crítica de soluto, o estado vítreo se torna energeticamente mais favorável que o estado cristalino. Os autores ainda propuseram que tal concentração crítica diminui se a diferença de raio atômico entre os elementos constituintes do material aumenta.

Em sistemas multicomponentes cada soluto diferente irá contribuir de maneira diferente para o valor de tensão crítica na rede e conseqüentemente as condições de instabilidade ficam mais complexas. A extensão deste conceito de ligas binárias para multicomponentes foi realizada em (EGAMI, 2002). Foi verificado que a transição vítrea em sistema multicomponente não ocorre uniformemente, mas sim gradualmente e em um intervalo de temperatura.

No estudo citado, o autor acrescenta que a capacidade de formação de estado vítreo de uma composição é aumentada quando:

1. A razão entre os raios atômicos dos elementos constituintes é aumentada.
2. O número de elementos envolvidos é aumentado.
3. A interação entre os elementos de maior raio e menor raio é aumentada.
4. Interações repulsivas entre elementos de pequenos raios atômicos estão presentes.

2.5.5 Diferença entre a temperatura de cristalização e de transição vítrea

A diferença entre a temperatura de cristalização (T_x) e a T_g do material é denominada ΔT_x por diversos autores. Esse fator representa a faixa de temperatura onde o líquido super-resfriado é estável. Em (SURYANARAYANA; INOUE, 2010) foi proposto que a capacidade de formação de estado vítreo de ligas metálicas está diretamente relacionada com ΔT_x . Foi verificado que a razão crítica de resfriamento (R_c) diminui com o aumento de ΔT_x .

Resultados contrários foram verificados em (NISHIYAMA, INOUE, 2002). A liga $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ apresentou maior ΔT_x do sistema estudado, porém, não apresentou o menor valor de R_c . Em (TAN *et al.*, 2003) não foram encontradas correlações entre a capacidade de formação de estado vítreo e ΔT_x em ligas de composição $La_xAl_{14}(Cu,Ni)_{86-x}$, onde $x = 57-70$.

Apesar de parecer um critério intuitivo, a influência que ΔT_x exerce na capacidade de formação de estado vítreo de uma composição ainda não está muito bem estabelecida na literatura.

2.5.6 Diâmetro máximo

Dado que a troca de calor ocorre na superfície do material, a taxa de resfriamento em uma porção do material é função da distância desta porção à superfície.

Assim, o diâmetro máximo (ou largura máxima, dependendo do processo de síntese) de uma amostra amorfa é definido como a máxima dimensão do material que pode ser produzido amorfo sob resfriamento rápido. Este critério se relaciona com a razão crítica de resfriamento do material, assim para que material amorfo seja produzido com sucesso, ele deve ser resfriado a taxas maiores ou igual à R_c definida para determinado diâmetro máximo produzido.

As técnicas de resfriamento rápido chegam a taxas de resfriamento diferentes, assim o diâmetro máximo varia com o processo de síntese para um mesmo material. O processo de “melt-spinning” (que será abordado na próxima seção) pode produzir fitas

amorfos com micrômetros de espessura e valores de R_c relativamente altas (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

2.6 Principais métodos de síntese de ligas amorfas e nanocristalinas baseados em resfriamento rápido

Nesta seção serão apresentados os principais métodos de síntese de ligas amorfas e nanocristalinas baseados em resfriamento rápido encontrados na literatura, começando pelo método que será utilizado neste trabalho: moldagem por sucção.

2.6.1 Moldagem por sucção

Na moldagem por sucção a liga a partir do estado líquido é resfriada rapidamente em um molde de cobre usando uma bomba de vácuo para forçar a sucção. Um esquema simplificado de forno à arco equipado com dispositivo de moldagem por sucção está representado na figura 18.

O equipamento possui duas câmaras: uma de fusão e outra de moldagem. A câmara de fusão contém o eletrodo, prato recipiente de amostra e entrada de gás inerte, enquanto a câmara de moldagem contém um molde cilíndrico de cobre (resfriado por troca de calor com banho térmico) e conexão com bomba de vácuo. A passagem entre as duas câmaras é controlada por uma válvula. Quando a amostra é fundida, é feito o vácuo para puxá-la para o molde de cobre.

Assim, devido à diferença de pressão entre a câmara de fusão e a câmara de moldagem, a amostra entra em contato rapidamente com o molde assim que a válvula permite a passagem entre as duas câmaras. Este método é capaz de produzir ligas metálicas amorfas “bulk” em formato de tarugos de alguns milímetros de diâmetro (WALL *et al.*, 2014). Amostras de até 16 milímetros de diâmetro da liga FeCoCrMoCBY já foram produzidas com sucesso através deste método (SHENet *et al.*, 2005).

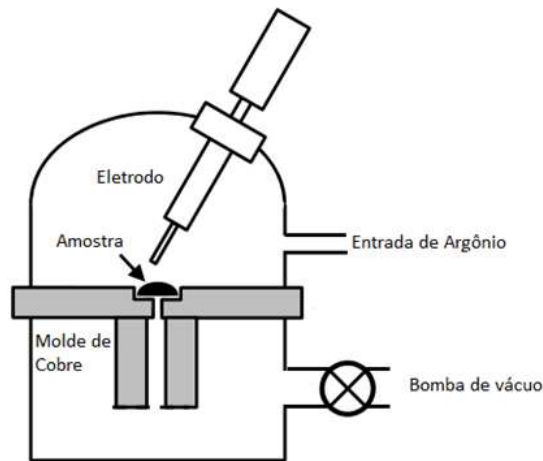


Figura 18- Esquema simplificado de forno à arco equipado com dispositivo de Moldagem por Sucção. Adaptado de (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

A taxa de resfriamento do processo pode chegar a mais de 10^3K/s e resulta em refino de microestrutura de composições que possuem elevada capacidade de formação de estado vítreo. A figura 19 apresenta duas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de liga $\text{Al}_{33}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ dopada com 0.15 at.% Hf fundidas por indução e após fusão e moldagem por sucção, para exemplificar a capacidade deste método de promover o refino de microestrutura.

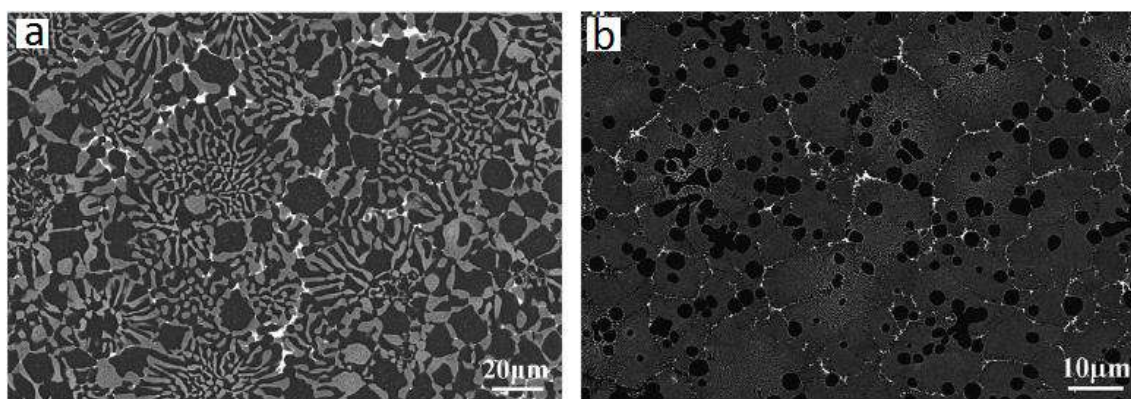


Figura 19- Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida com elétrons retro-espalhados da liga $\text{Al}_{33}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ dopada com 0.15 at.% Hf . Em a) liga obtida através de fusão por indução, em b) mesma liga após processo de moldagem por sucção. É possível observar o refino da microestrutura após o resfriamento rápido. Adaptado de (SHENG et al., 2009).

2.6.2 “Melt-spinning”

O processo de “melt-spinning” consiste basicamente em resfriar um filete de liga líquida em um disco giratório, a figura 20 representa seu esquema simplificado. A liga fundida é ejetada por pressurização a partir de um cadinho com orifício, à taxa controla, sobre um disco (geralmente de cobre) que gira a velocidades determinadas.

Quando o material fundido entra em contato com o disco, sofre solidificação rapidamente resultando em fitas amorfas. Este processo está limitado a produzir fitas amorfas de largura 2–5 mm, espessura de 20–50 μm e a taxa de resfriamento do processo pode chegar a 10^6K/s . A atmosfera utilizada pode ser ar, vácuo, argônio ou algum gás específico. Uma grande vantagem do processo é a produção contínua (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

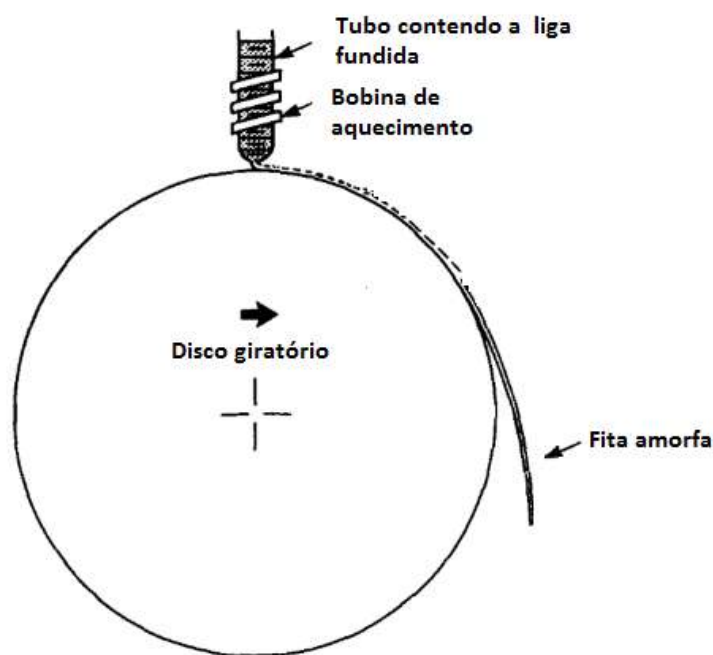


Figura 20- Esquema simplificado do processo “melt-spinning”. Este processo está limitado a produzir fitas metálicas amorfas e sua taxa de resfriamento pode chegar a 10^6 K/s . Adaptado de (LIEBERMANN, 1984).

Parâmetros a serem controlados no processo são: velocidade de rotação do disco, taxa de ejeção da liga fundida e sua temperatura de ejeção, atmosfera do processo, distância percorrida entre o ponto de ejeção e o ponto de toque no disco. Como exemplo, foi verificado que taxas de resfriamento durante produção de fitas de

$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ aumentaram de 4×10^4 – 6.9×10^6 K/s enquanto as espessuras das fitas diminuíram de 92 a 18 μm com o aumento da velocidade de rotação do disco de 9 a 30.5 m/s (TKATCH *et al.*, 2002).

2.6.3 “Quenching”

Este método tradicionalmente consiste em aquecer a liga ainda no estado sólido, sob temperatura e tempo determinados para que ocorra a transformação desejada e então transferi-la para um meio em que trocará calor rapidamente (geralmente água), a taxa de resfriamento neste processo está tipicamente entre 10-100K/s (SURYANARAYANA, KOCH, 2000)

Variações do método a fim de produzir ligas amorfas necessitam aquecer o material até o estado líquido antes de resfriá-lo. Para isso, a amostra é colocada em tubos com diâmetro de alguns milímetros, o sistema é aquecido até temperatura acima do ponto de fusão da amostra e então resfriado em água. O diâmetro interno do tubo de material inerte (geralmente quartzo) determina o diâmetro do tarugo produzido e pode variar de acordo com a capacidade de formação de estado vítreo da composição da liga (SURYANARAYANA, INOUE, 2010).

A escolha do material do tubo com adequada condutividade térmica é um parâmetro importante. Resultados encontrados na literatura mostraram que ligas de Magnésio obtidas através deste processo em tubos de quartzo de 4mm não se tornaram amorfas, enquanto a utilização de tubo de ferro com 12mm de diâmetro levou à amorfização do material (AMIYA; INOUE, 2001).

2.7 SOBRE AS CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS

Esta seção traz informações importantes sobre as caracterizações utilizadas neste trabalho, abordando as grandezas ou informações obtidas e seu princípio de funcionamento.

2.7.1 Difração de raios-X

A difração de Raios-X baseia-se na interação de uma radiação de comprimento de onda conhecido com a amostra e a detecção dos raios espalhados pela mesma. Na figura 21 está uma representação esquemática da interação da radiação com a amostra. Seja λ o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância entre dois planos (A' e B') com os mesmos índices de Miller h,k,l e θ o ângulo entre a radiação incidente e os dois planos. A interferência construtiva entre duas radiações difratadas por esses planos será dada quando for satisfeita a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Equação 6}$$

Onde n é um inteiro que corresponde à ordem da difração.

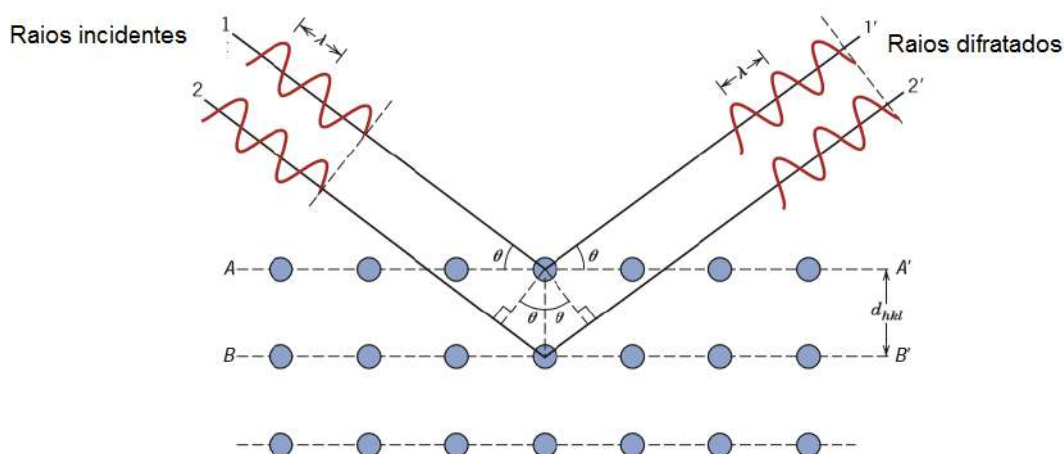


Figura 21- Esquema para apresentar a lei de Bragg. A interferência entre os raios difratados só será construtiva se a lei de Bragg for satisfeita. Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

O fator d_{hkl} se relaciona com o parâmetro de rede a da estrutura. Por exemplo, para sistema cúbico:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Equação 7}$$

Além do parâmetro de rede, podem ser identificadas as fases presentes no material, de acordo com os picos do difratograma. A presença de fase amorfa também pode ser identificada com uma região com um pico baixo e alargado. Como comentado anteriormente, com a técnica de difração de raios-X é possível obter informações importantes sobre a estrutura dos materiais, tais como: as fases cristalinas presentes, o parâmetro de rede de tais fases, o tamanho de cristalito e a presença de fase amorfa.

2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização largamente utilizada na ciência dos materiais. Nesta técnica, elétrons são acelerados e lançados sobre a amostra. Os sinais gerados pelo espalhamento resultante e pelos elétrons ejetados da amostra são processados pelo equipamento gerando imagens que permitem inferir sobre: a morfologia das amostras, os elementos constituintes e a presença de diferentes fases (REIMER, 1998).

Alguns dos modos em que o microscópio eletrônico de varredura pode ser operado são: modo elétrons retro-espalhados e o modo elétrons secundários. No modo elétrons secundários são obtidas imagens que caracterizam a morfologia da amostra e no modo elétrons retro-espalhados a detecção é capaz de associar diferentes tons em escala de preto e branco a diferentes fases, devido ao discernimento da massa atômica dos elementos envolvidos. Assim, neste último modo de operação, a diferença entre uma região mais clara e mais escura é atribuída à presença de elementos mais pesados na fase clara (GOLDSTEIN, *et al.*, 2012).

Outra análise que pode ser realizada no microscópio eletrônico de varredura é o chamado EDS (“Energy dispersive X-ray spectroscopy”, em inglês). A análise de

raios-x emitidos pela amostra quando bombardeada por elétrons, permite a identificação dos elementos que a constituem.

2.7.3 Calorimetria diferencial de varredura

O equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC) detecta a energia sob forma de calor recebida ou liberada pela amostra quando submetida a variações de temperatura. Com este experimento é possível obter informações como a entalpia dos fenômenos ocorridos e as temperaturas (inicial, final, de pico) envolvidas nos processos (HÖHNE, *et al.*, 1996).

Como apresentado na seção 2.4, o experimento DSC pode ser utilizado para identificar as temperaturas de transição vítrea e de cristalização das ligas metálicas amorfas (SURYANARAYANE, INOUE, 2010).

Análises mais detalhadas de dados obtidos com a curva de DSC podem oferecer valores de calor específico à pressão constante (c_p), parâmetro termodinâmico fundamental para caracterização de materiais, inclusive necessário para o cálculo de energia livre de Gibbs de uma fase. Assim, informações obtidas a partir de DSC são capazes de alimentar as bases de dados utilizadas em softwares de simulação computacional, como por exemplo o software ThermoCalc®.

O equipamento de DSC utilizado neste trabalho (LabSys Evo) possui uma câmara onde são realizados aquecimentos e resfriamentos, com entrada de gás Argônio para que os experimentos sejam realizados em atmosfera inerte. Dentro da câmara existem dois cadinhos: um com a amostra e outro cadinho de referência. A medida do calor absorvido ou liberado pela amostra é realizada em relação ao cadinho de referência. Um banho térmico é conectado ao equipamento para que seja realizado seu resfriamento.

2.7.4 Nanoindentação

A técnica de nanoindentação é muito utilizada para obter informações sobre as propriedades mecânicas de materiais em nanoescala. Baseia-se no uso de uma ponta,

geralmente constituída por diamante, que aplica ciclos de carregamento e descarregamento na amostra e monitora o deslocamento para dentro da superfície da amostra com auxílio de sistema piezoelétrico.

Na figura 22 segue um gráfico representando um ciclo de carregamento e descarregamento, onde P é a carga que a ponta aplica sobre a amostra, h é a profundidade de penetração e S é a constante elástica de descarregamento dada pelo coeficiente angular da reta que tangencia a parte superior do descarregamento. Com os valores de S , área indentada, razão de Poisson e parâmetros da ponta do indentador, é possível obter a nanodureza do material (OLIVER; PHARR, 2004). Também é comum obter a nanodureza no carregamento máximo através do valor de S calculado com tangente a 90% do descarregamento.

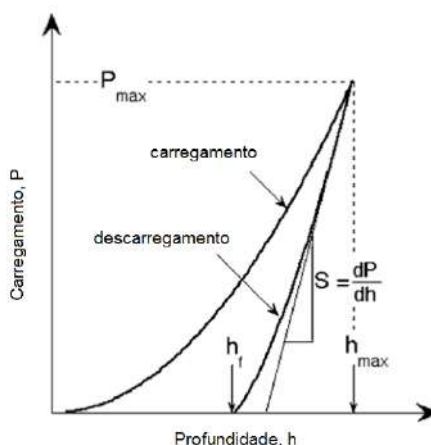


Figura 22-Gráfico genérico mostrando a curva de nanoindentação e seus principais parâmetros. P é a carga que a ponta aplica sobre a amostra, h é a profundidade de penetração e S é a constante elástica de descarregamento, coeficiente angular da reta que tangencia a parte superior do descarregamento. Adaptado de (OLIVER; PHARR, 2004)

Existem várias opções de pontas do indentador, que diferem em geometria e tamanho. A figura 23 apresenta a diferença de geometrias entre as pontas Berkovich (em a) e Vicker (em b). Imagem de microscopia eletrônica de varredura da ponta Berkovich está em c. O raio das pontas é definido na esfera nanométrica contida no ponto de contato das faces.

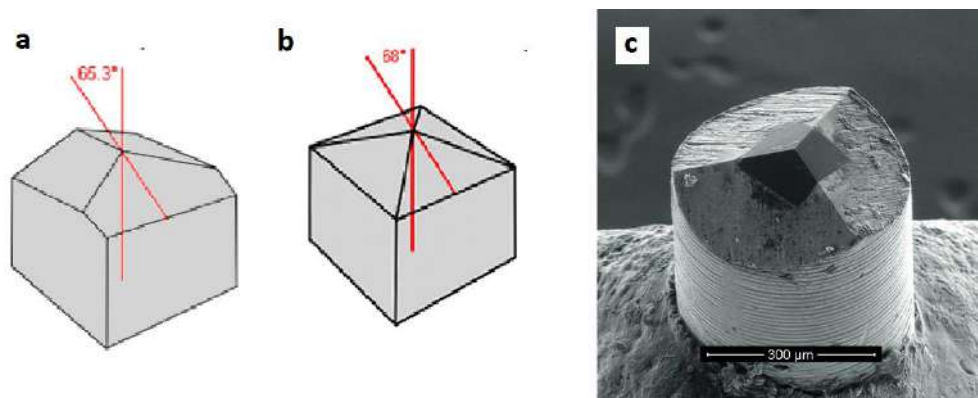


Figura 23- Diferença entre a ponta Berkovich (em a) e Vickers (em b) com as inclinações das faces em relação ao eixo central indicadas. Disponível em: <<http://www.surface-tec.com/nanotips.php>>, acesso em 10/02/2017. Em c: microscopia eletrônica de varredura de uma ponta Berkovich. Disponível em: <<http://bm3.unl.edu/hysitron-nanoindenter#details>>, acesso em 10/02/2017.

2.7.5 Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica foi utilizada neste estudo para obter informações sobre a corrosão das amostras em meio ácido. O princípio de funcionamento é a aplicação de potenciais determinados para polarizar um par eletrodo de trabalho – contra eletrodo. É obtida a corrente em função do potencial no eletrodo de trabalho, que é a amostra a ser caracterizada. Os potenciais são medidos em relação a um eletrodo de referência também imerso na solução ácida.

O resultado gerado é uma curva de polarização, um gráfico com informações de corrente e voltagem das polarizações anódica e catódica. Em meio ácido, na reação anódica o metal é oxidado e na reação catódica o íon H^+ é reduzido, gerando H_2 no entorno do eletrodo de trabalho (GENTIL, 1970).

Ao aumentar o potencial a partir da região catódica, haverá um valor de voltagem para o qual o eletrodo de trabalho deixa de ser catodo e passa a ser anodo, este é o potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto (“Open Circuit Potential, OCP”).

A corrente de corrosão e potencial de corrosão podem ser obtidos como interseção entre retas traçadas nas regiões anódica e catódica, a partir dos potenciais em que as reações são independentes. Quando na região anódica o aumento de potencial

implica em queda de corrente diz-se que o material sofre passivação. Se após este fenômeno a corrente voltar a aumentar com o potencial, o material sofreu transpassivação.

Na figura 24 está uma curva de polarização genérica de um material que sofre transpassivação, com indicações das regiões de interesse.

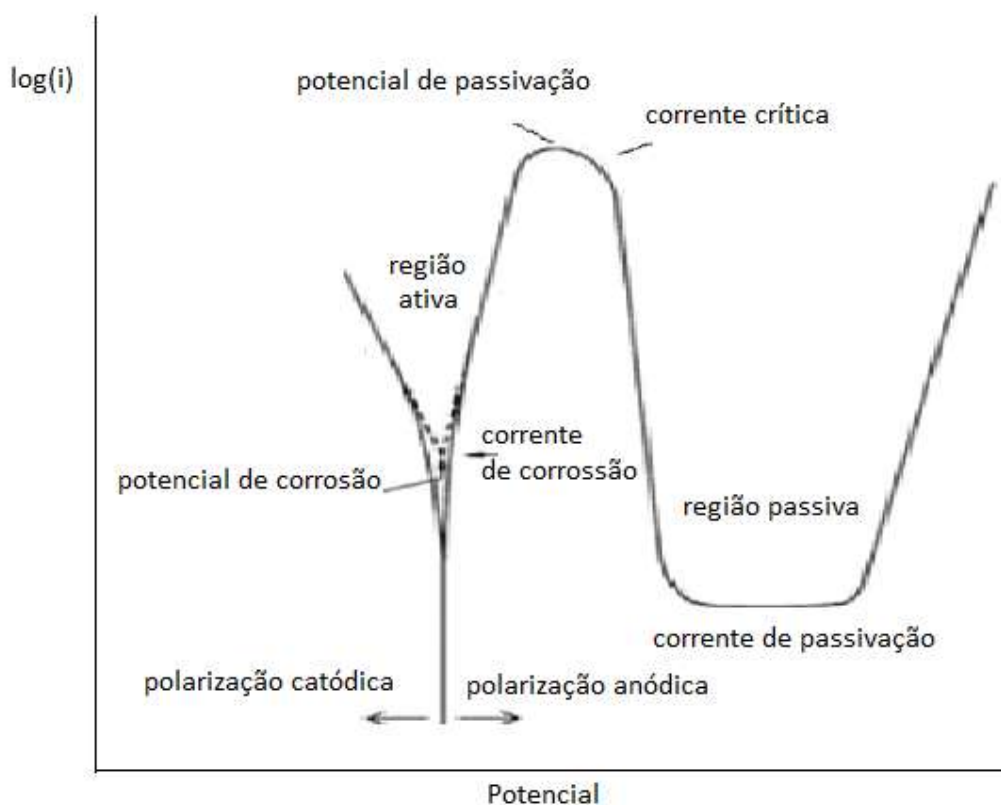


Figura 24- Curva de polarização esquemática de material que sofre transpassivação. Adaptado de (LIMA, 2007)

2.7.5 Hidrogenação eletrolítica e espectrometria de dessorção térmica

O ensaio de espectrometria de dessorção térmica tem por objetivo detectar átomos ou moléculas que saem da amostra com o aumento da temperatura. Para isso, a amostra deve ter sido previamente hidrogenada.

O objetivo de tal caracterização neste estudo é avaliar e comparar a interação do hidrogênio com as amostras brutas de fusão e submetidas à moldagem por sucção. As temperaturas em que ocorrem os picos de dessorção de H_2 são utilizadas como

avaliação qualitativa sobre a energia de ligação do hidrogênio com as espécies microestruturais (fases, defeitos, contornos de grão) na amostra.

A hidrogenação eletrolítica consiste em provocar a absorção de íons H^+ pela amostra imersa em solução condutora de íons (eletrólito). Para isso, é aplicado potencial sobre um sistema que contém geralmente a amostra, a solução eletrolítica e um fio de platina. A amostra é utilizada como catodo e o fio de platina como anodo.

A aplicação da voltagem no sistema gera íons H^+ que são adsorvidos na amostra, e por difusão penetram o material. É relevante comentar que este processo pode levar à formação de hidretos. Na figura 25 está representado um esquema do processo.

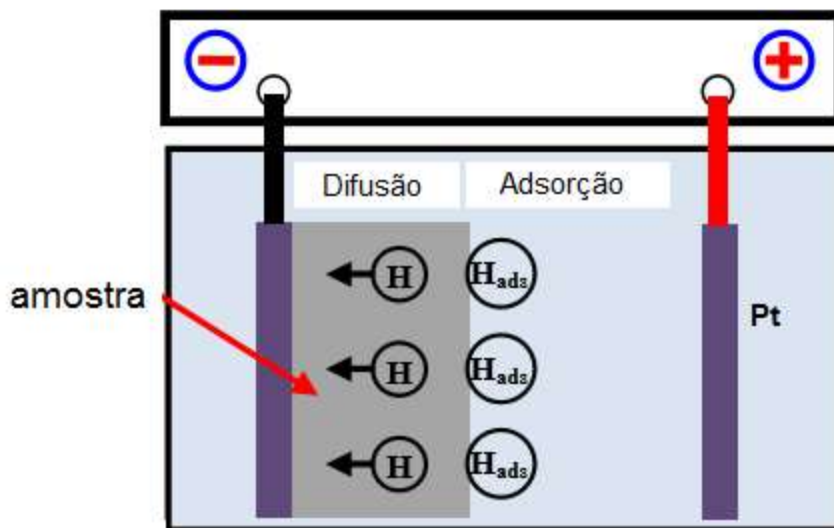


Figura 25-Representação esquemática do processo de hidrogenação eletrolítica. A amostra é o catodo, e um fio de platina é o anodo. Os íons H^+ são adsorvidos na superfície da amostra e penetram o material por difusão. O sistema está imerso em solução eletrolítica. Adaptado de (CHENG et al., 2011)

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo fornece informações sobre a síntese, as simulações e as caracterizações realizadas neste estudo.

3.1 Simulação computacional de curvas de resfriamento

A simulação computacional é uma ferramenta importante no desenvolvimento de novos materiais na área da metalurgia devido à sua capacidade de prever informações como a ocorrência de fases em uma composição e seu ponto de fusão.

Neste estudo, a literatura serviu de base para listar as composições com elevada capacidade de formação de estado vítreo que tiveram suas curvas de resfriamento simuladas. Variações de tais composições foram propostas e também tiveram suas curvas de resfriamento simuladas.

Após isso, as curvas dos sistemas originais e propostos foram comparadas. A intenção da comparação foi escolher composições modificadas com curvas de resfriamento similares às das composições reportadas na literatura, dado que a capacidade de formação de estado vítreo é um critério essencial para a produção de ligas nanocristalinas a partir de métodos de resfriamento rápido.

As simulações foram realizadas no software de termodinâmica computacional “Thermo-Calc[®]” usando o método “Calphad”. Este software possui uma vasta base de dados com valores de parâmetros termodinâmicos das principais fases reportadas na literatura e é capaz de simular a estabilidade de tais fases dada temperatura, pressão e composição escolhidas.

Os resultados mais comuns gerados por este software são diagramas de fases binários e ternários. No entanto, devido à presença de mais de três elementos nas composições escolhidas, foram gerados diagramas de fase do tipo curvas de resfriamento. Mais informações sobre diagramas de fase binários, ternários e curvas de resfriamento estão presentes na seção 2.3. A base de dados utilizada para as simulações foi a “Pure5”.

3.2 Fusão à arco e moldagem por sucção

O processo de fusão à arco utiliza o arco aberto entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a amostra para fundi-la. O forno à arco equipado com dispositivo de moldagem por sucção possui sistema assistido por vácuo que puxa a amostra quando líquida para um molde frio, realizando o resfriamento rápido. A utilização de tal dispositivo é opcional, podendo também ser realizada a fusão convencional no equipamento. Mais informações sobre o processo estão presentes na seção 2.6.1. O equipamento utilizado foi o forno “Arc Melting”, fabricante Edmund Bühler GmbH, sua imagem está na figura 26.



Figura 26-Foto do forno à arco equipado com dispositivo de moldagem por Sucção “ArcMelting”, fabricante Edmund BühlerGmbH, presente no laboratório de propriedades mecânicas do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Para a pesagem foram utilizados: pastilha de cobre prensado a partir de pó (pureza 99%), zircônio eletrolítico em grãos (qualidade nuclear, pureza 99,9%) alumínio em pellets (pureza 99,99%), prata em pó (pureza 99%) e estanho em placas (pureza 99%). Amostras de aproximadamente 15 gramas das três composições

escolhidas ($\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$) foram fundidas em forno à arco sob atmosfera de nitrogênio para a obtenção de amostras brutas de fusão. Para homogeneizar o material foram realizadas três refusões.

Cada amostra fundida foi cortada em duas partes, a primeira foi guardada como amostra da liga bruta de fusão e a segunda foi levada ao forno à arco novamente para ser submetida ao processo de moldagem por sucção em molde de Cobre com 5mm de diâmetro.

3.3 Caracterização dos materiais

Esta seção apresentará as técnicas de caracterização que foram utilizadas no estudo, esclarecendo o objetivo do uso de cada técnica assim como os parâmetros escolhidos nos ensaios.

3.3.1 Difração de raios-X

As fases presentes nas amostras foram identificadas de acordo com resultados presentes na literatura e simulações de difratogramas no software “PowderCell” e plataforma Infomatica do software Medea[®], baseados em dados de “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases” (VILLARS et al., 1985).

As amostras foram cortadas em seções com aproximadamente 1mm de espessura e lixadas para a realização das análises. As caracterizações foram realizadas no equipamento “G8 Discover” da fabricante Bruker, na figura 27 está uma foto do equipamento. A radiação utilizada foi $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), potência 40kV e corrente 40mA.

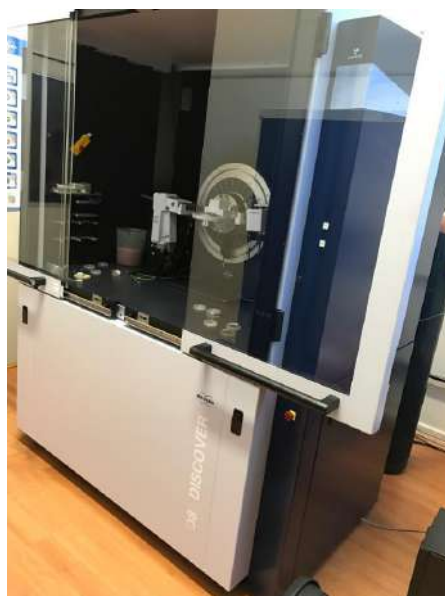


Figura 27-Foto do difratômetro de raios-X “G8 Discover” da fabricante Bruker, presente no laboratório de caracterizações do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para as análises por microscopia eletrônica de varredura, as amostras das ligas brutas de fusão e submetidas ao resfriamento rápido foram lixadas e polidas com pasta de diamante. Foram obtidas imagens como fim de mostrar a morfologia e presença de diferentes fases nas amostras.

O objetivo central desta caracterização foi verificar a o refino de microestrutura após o processo de moldagem por sucção. Assim, as imagens foram obtidas com os mesmos aumentos para fim de comparação. A voltagem utilizada foi 20kV.

O microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG, “Field Emission Gun”) foi utilizado para obter imagens com maior definição das microestruturas das ligas submetidas à moldagem por sucção.

As ligas $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ foram preparadas para o MEV-FEG apenas com lixamento e polimento. Já a amostra da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ foi lixada, polida e atacada com imersão em solução de NaCl 0.5 M por 24 horas, assim como em estudo encontrado na literatura (WANG *et al.*, 2013).

3.3.3 Calorimetria diferencial de varredura

Para esta análise, as amostras foram cortadas, lixadas e pesadas. Os ensaios foram realizados em cadinho de Al_2O_3 , sob atmosfera de Argônio, com taxa de aquecimento encontrada na literatura, 0.67K/s(INOUE; ZHANG, 2002).

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para caracterizar fenômenos de: fusões parciais e totais, transformações (cristalizações e recristalizações) das amostras que foram submetidas à moldagem por sucção. Para tal finalidade, todas as amostras submetidas ao resfriamento rápido seguiram o seguinte ciclo térmico:

- Etapa 1: aquecimento de 27°C até 1000°C, com taxa 0.67K/s.
- Etapa 2: temperatura de 1000°C mantida por 5 minutos.
- Etapa 3: resfriamento de 1000°C até 27°C , com a mesma taxa do aquecimento. Uma amostra da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida a este ensaio foi levada ao difratômetro de raios-X.

Além destes ensaios, outros foram realizados com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento, porém em diferentes faixas de temperatura:

- Uma amostra da liga ($\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$) submetida ao resfriamento rápido foi levada até 1300°C, acima de seu ponto de fusão teórico, mantida por 5 minutos a 1300 °C e resfriada com a mesma taxa.
- Uma amostra da liga ($\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$) após resfriamento rápido foi levada até 800°C apenas, mantida por 5 minutos a 800 °C e resfriada com a mesma taxa. A amostra submetida a este ensaio foi levada ao difratômetro de raios-X.

O equipamento utilizado foi o LabSys Evo da fabricante SETARAM, sua imagem está presente na figura 28.



Figura 28-Foto equipamento de DSC LabSys Evo da fabricante SETARAM presente no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.3.4 Nanoindentação

Os ensaios de nanoindentação foram realizados para comparar a nanodureza média no carregamento máximo das amostras brutas de fusão e submetidas à moldagem por sucção. Para a realização dos ensaios as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante. Foram realizadas 25 nanoindentações em cada amostra. Curvas de nanoindentação que apresentaram valores de nanodureza média no carregamento máximo muito díspares do conjunto foram descartadas.

Os parâmetros:carregamento máximo e tempo de carregamento das nanoindentações foram obtidos em (CHEN *et al.*, 2010).A saber: carregamento máximo de 100mN e tempo de carregamento 40 segundos.

A condição da referência citada que não foi repetida nos ensaios foi a ponta do indentador. No artigo, Vickers com 150nm de raio e nos ensaios Berkovich com 20nm de raio.Os ensaios foram realizados no equipamento “Nano Indenter G200”.

3.3.5 Polarização potenciodinâmica

Para estes ensaios as amostras foram cortadas, lixadas e coladas em fios de platina com cola de prata. Esmalte foi utilizado para isolar eletricamente toda a região do fio e do contato entre a amostra e o fio. Assim, a área onde ocorreram os fenômenos eletroquímicos foi delimitada como uma face de cada amostra e suas dimensões foram medidas com auxílio de paquímetro.

Os experimentos de polarização potenciodinâmica foram realizados em solução de H_2SO_4 2.0N. Fios de platina em espiral foram utilizados como contra-eletródo e o os eletrodos de referência escolhidos foram de calomelano saturado(ECS - Hg-Hg/Cl_2).

Antes de iniciar o experimento, o sistema foi deixado durante 30 minutos conectado ao potenciostato sem aplicação de potencial algum. O valor de potencial de circuito aberto foi tomado após este tempo de estabilização do sistema.

O valor utilizado como taxa de aplicação de potencial foi 600mV/hora. O potencial mínimo aplicado na região catódica foi -2V e o potencial máximo aplicado na região anódica foi 2V.

3.3.6 Hidrogenação e espectrometria de dessorção térmica

As hidrogenações das amostras brutas de fusão e submetidas à moldagem por sucção ocorreram da seguinte maneira: as amostras previamente lixadas e enroladas em fios de platina foram imersas em béquer contendo solução NaOH 0.1M e outro fio de platina com forma de espiral foi utilizado como contra-eletródo. Uma fonte foi ligada ao sistema, com o pólo catódico no fio de platina que enrola a amostra e o pólo anódico no fio de platina em espiral. A hidrogenação durou três dias em solução de NaOH 0.1 M com a aplicação de 0.01V ao sistema.

Para a realização do ensaio de espectrometria de dessorção térmica, as amostras logo após hidrogenação foram colocada em um reator de quartzo dentro de um forno com termopares. O forno é conectado à bomba de vácuo e espectrômetro de massa para identificar os elementos que se são liberados das amostras.

Antes de todos os ensaios foram realizadas purgas durante 30 minutos com gás Hélio. A bomba de vácuo é ligada antes do aquecimento até que as pressões dos gases

(H₂, N₂, CO₂,He) e vapor de água estejam dentro dos índices necessários para garantir a boa realização do experimento.

Após tais procedimentos, os aquecimentos foram realizados de 27°C a 700°C com taxa de 10°C/min para todas as amostras.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

4.1 Simulação computacional

As simulações de termodinâmica computacional apontaram para o seguinte sistema de estudo:

- $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ (composição da literatura)
- $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ (modificação proposta)
- $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ (modificação proposta)

As curvas de resfriamento simuladas estão na figura 29. As composições de modificações propostas apresentaram curvas de resfriamento muito similares às da liga da literatura, o que sugere a elevada capacidade de formação de estado vítreo das mesmas.

É possível observar que as temperaturas de surgimento da fase líquida das três composições (começo da linha 4) são muito próximas. Nos três gráficos, a fase líquida proveniente de uma fase hexagonal compacta e em equilíbrio com esta, gera região de equilíbrio de três fases: líquida, hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado. Isso indica que há competição de duas fases sólidas no processo de solidificação.

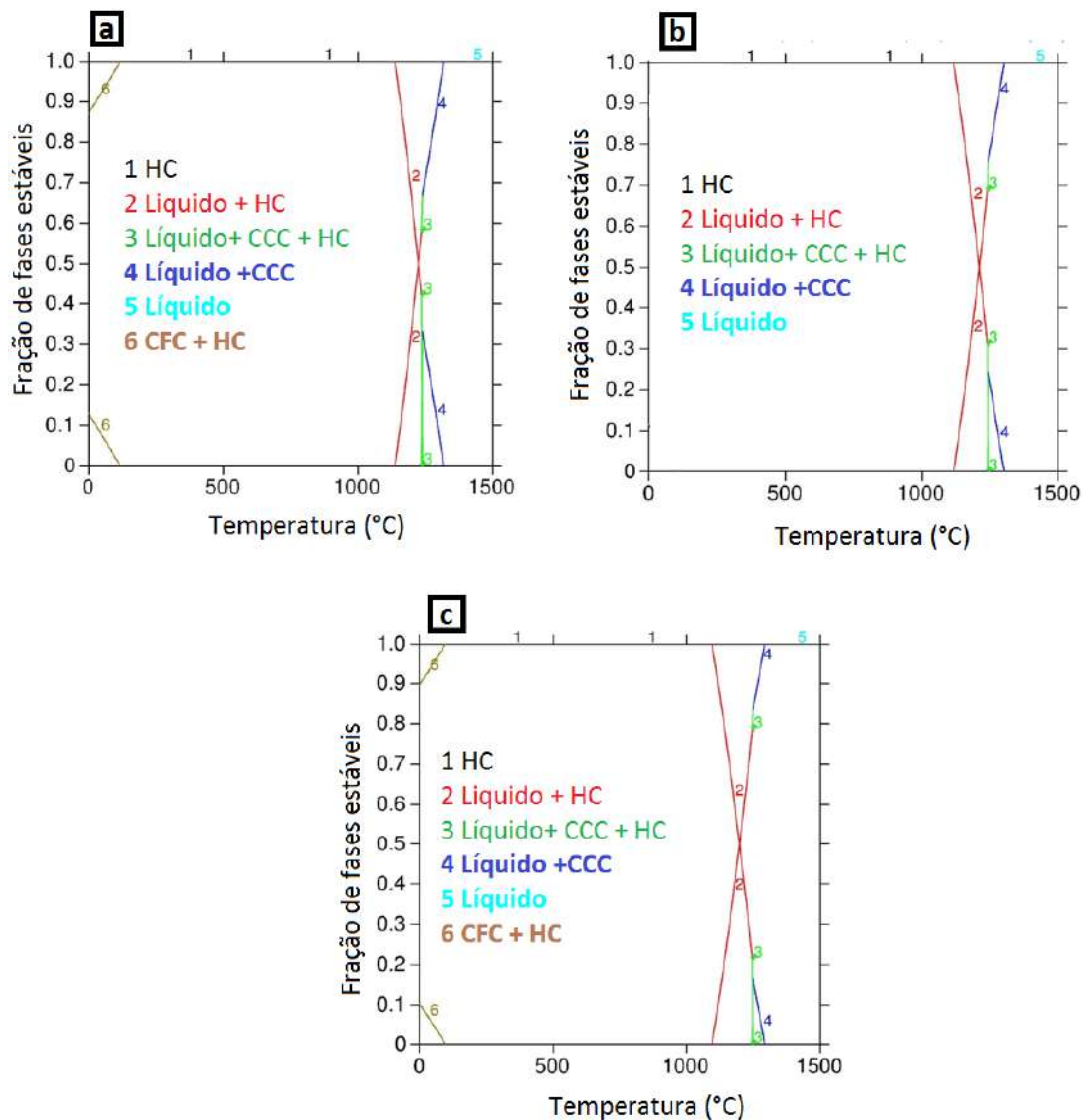


Figura 29-Curvas de resfriamento simuladas no software Thermo-Calc® para as composições selecionadas. Em a: $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, b: $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ e c: $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$. O sistema de estudo foi escolhido de acordo com a semelhança entre as curvas de resfriamento da composição da literatura e das modificações proposta.

Em altas temperaturas as curvas indicam que todas as apresentam equilíbrio entre fase líquida, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta.

A equimolaridade Cu-Zr está próxima ao eutético do diagrama binário Cu-Zr, o que de acordo com os critérios expostos na seção 2.5 está relacionado à elevada capacidade de formação de estado vítreo. A figura 30 mostra o diagrama binário Cu-Zr simulado com as fases indicadas. A solidificação da composição 50% Zr em Cu geraria primeiro as fases CuZr em equilíbrio com CuZr_2 e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ em equilíbrio com CuZr em ($T = 900^\circ\text{C}$ aproximadamente) e depois CuZr_2 em equilíbrio $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ($T = 700^\circ\text{C}$ aproximadamente).

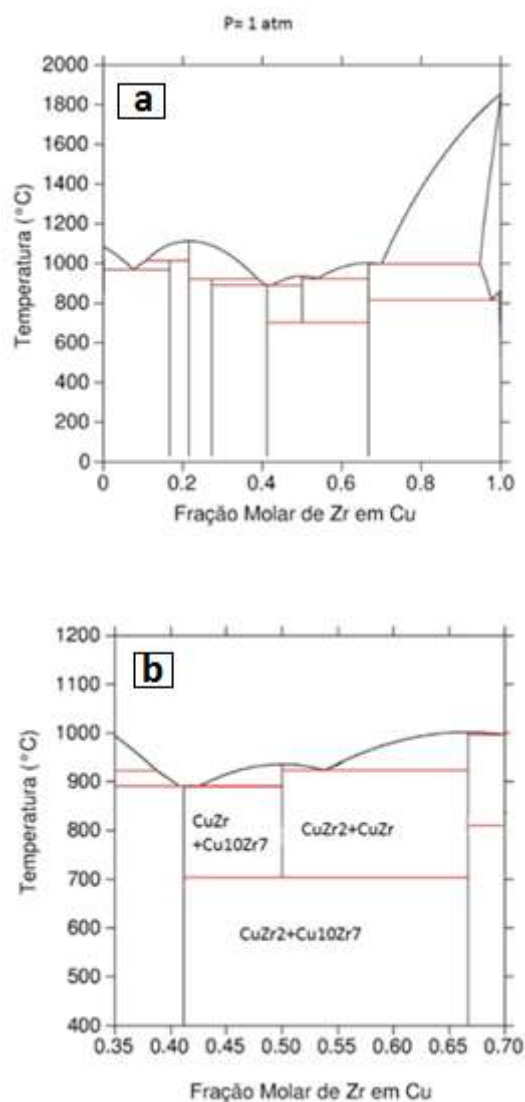


Figura 30-Em a) diagrama binário Cu-Zr simulado no Thermo-Calc[®]. Em b) seção do diagrama próxima à equimolaridade Cu-Zr, com as fases indicadas.

É importante ressaltar que o sistema binário Cu-Zr é largamente referenciado na literatura e por isso a simulação do diagrama foi capaz de indicar a composição das fases presentes, e não apenas o sistema cristalino. Posteriormente, as fases presentes nas amostras obtidas com as composições do sistema de estudo foram identificadas por difração de raios-X.

4.2 Fusões, moldagens por sucção e difração de raios-X

Após o processo de Moldagem por Sucção, foram obtidos tarugos como o apresentado na Figura 31.



Figura 31- Foto do tarugo da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ produzido após moldagem por sucção.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos para as ligas brutas de fusão e após o processo de moldagem por sucção. Nas figuras 32, 34 e 36 é possível perceber que após o resfriamento rápido, em todos os casos, os picos se tornaram mais alargados e tiveram sua intensidade diminuída, sugerindo que a moldagem por sucção promoveu refino de microestrutura. A comparação qualitativa do efeito de alargamento de picos com resultados reportados na literatura (fig.15) sugere que tais amostras possuem fases nanocristalinas.

As fases sugeridas nas referências(LIU *et al.*, 2012) e (LOUZGUINE-LUZGIN *et al.*, 2007) para sistemas Cu-Zr-Al-Ag tiveram seus difratogramas gerados com o software “Powder Cell” de acordo com as características cristalográficas na referência de “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”(VILLARS *et al.*,1985). As fases contendo Sn foram geradas a partir de todas as fases possíveis indexadas na mesma referência. Os difratogramas gerados estão em anexo.

A comparação entre os difratogramas gerados e obtidos com as amostras levou ao assinalamento das fases indicadas nas figuras 33, 35 e 37. De acordo com (LOUZGUINE-LUZGIN *et al.*, 2007) a ausência da fase CuZr aliada à presença das fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e CuZr_2 indica que o processo de cristalização está de acordo com o diagrama binário Cu-Zr, onde a fase CuZr se torna instável a 988K e gera as fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e CuZr_2 . Assim, não foi verificada a presença de fase CuZr nos difratogramas de todas as ligas (figs. 33,35 e 37).

Dado que os difratogramas obtidos apresentaram picos, ainda que pequenos e alargados, pode-se concluir que a taxa de resfriamento do processo de moldagem por sucção foi abaixo da razão crítica de resfriamento da composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, reportada como 4.4 K/s em (SURYANARAYANA; INOUE, 2010). Este resultado para a taxa de resfriamento do processo de moldagem por Sucção está muito abaixo de valores encontrados na literatura (10^2 - 10^3 K/s). Este fato pode ser devido ao molde de Cu estar à temperatura ambiente durante o processo, dado que a instalação de banho térmico para resfriar o sistema apresentou dificuldades operacionais e não foi realizada.

Todas as fases identificadas nos difratogramas de raios-x tiveram suas estruturas visualizadas no software “MedeA[®]” com a plataforma “Infomatica”, isso foi realizado com o fim de comparar tais fases com as obtidas nas curvas de resfriamento. As estruturas das fases estão nas figs. (38-42).

As fases resultantes nas curvas de resfriamento simuladas (fig.29) possuem as seguintes estruturas comuns a todas composições: cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta. Para as composições $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ há a formação de fase cúbica de face centrada a baixas temperaturas.

De acordo com as estruturas das fases presentes, as únicas correlações existentes são: a fase CFC prevista nas composições $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ pode ser a fase AlCu_2Zr , e a fase HC prevista para as composições $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ pode ser a fase AlSn_3Zr_5 .

Como estas foram as únicas correlações encontradas, esta avaliação não é significativa. Assim, as fases das curvas de resfriamento majoritariamente não previram as fases obtidas no material. No entanto, o ponto de fusão do material foi previsto com razoável precisão, como será comentado na seção sobre calorimetria diferencial de varredura.

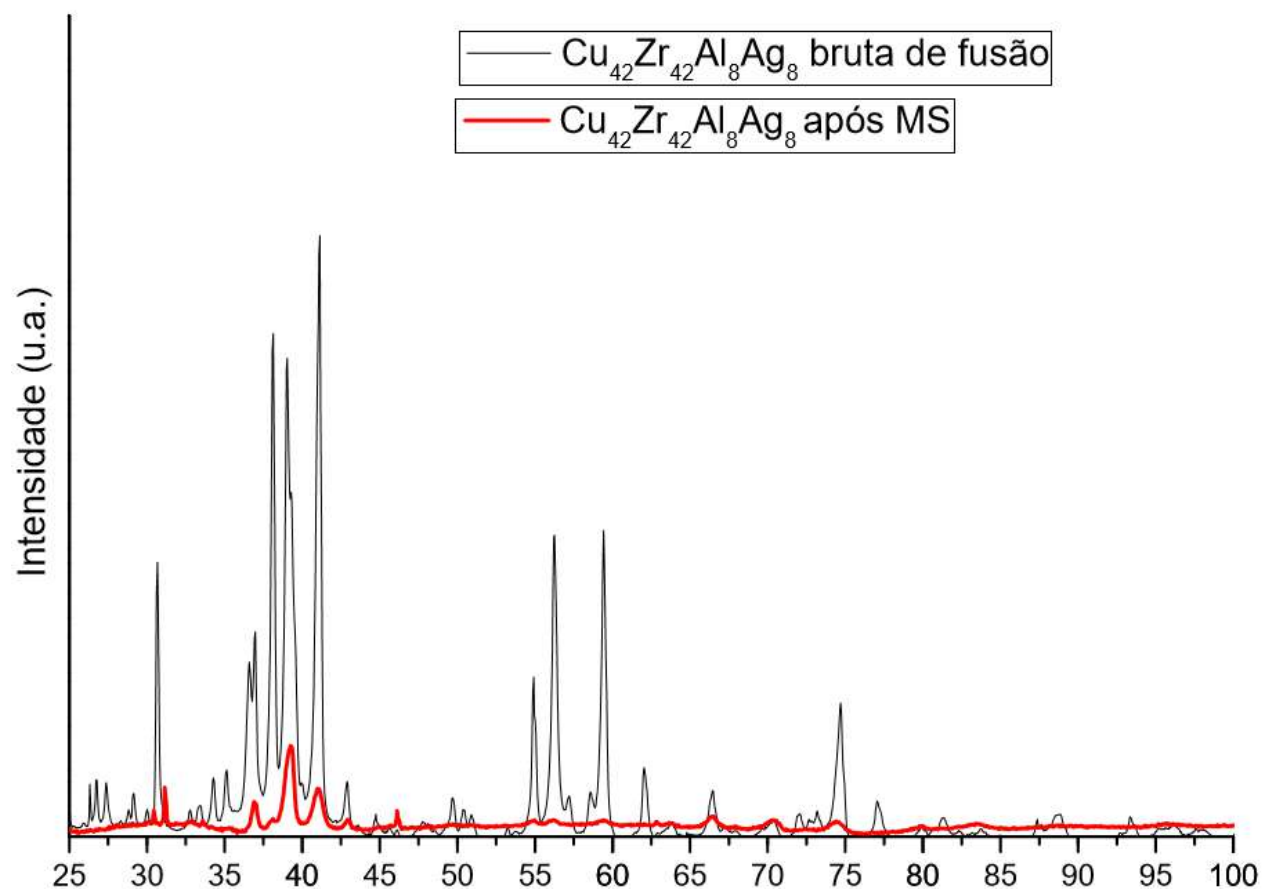


Figura 32-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção (MS). As figuras estão em mesma escala. Nota-se que o processo de moldagem por sucção levou ao alargamento dos picos e grande diminuição de intensidade, o que indica refino de microestrutura e sugere que amostra submetida ao resfriamento possui fases nanocristalina.

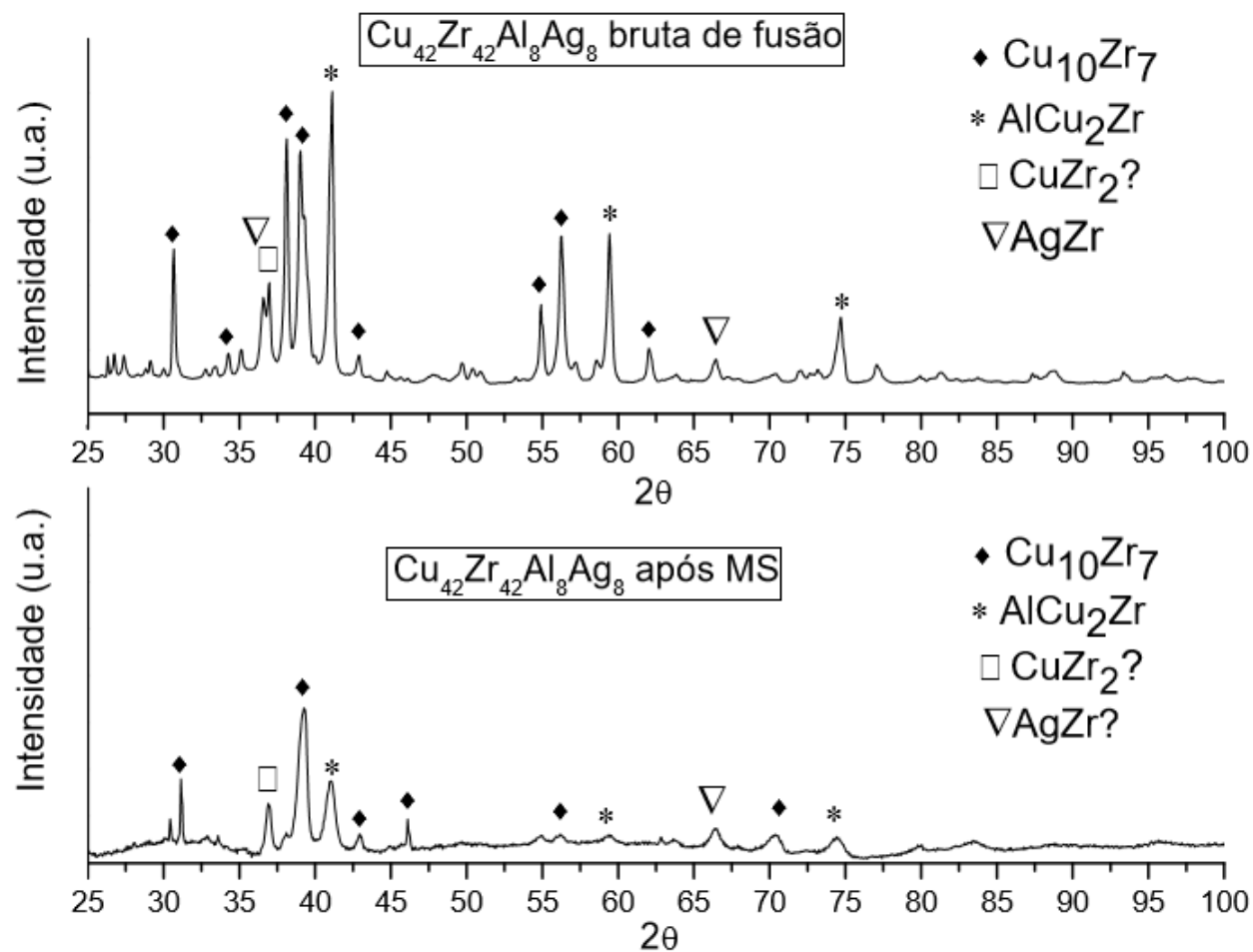


Figura 33-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção (MS), com suas fases indicadas. As figuras não estão na mesma escala, para facilitar a visualização das fases assinaladas na amostra resfriada rapidamente.

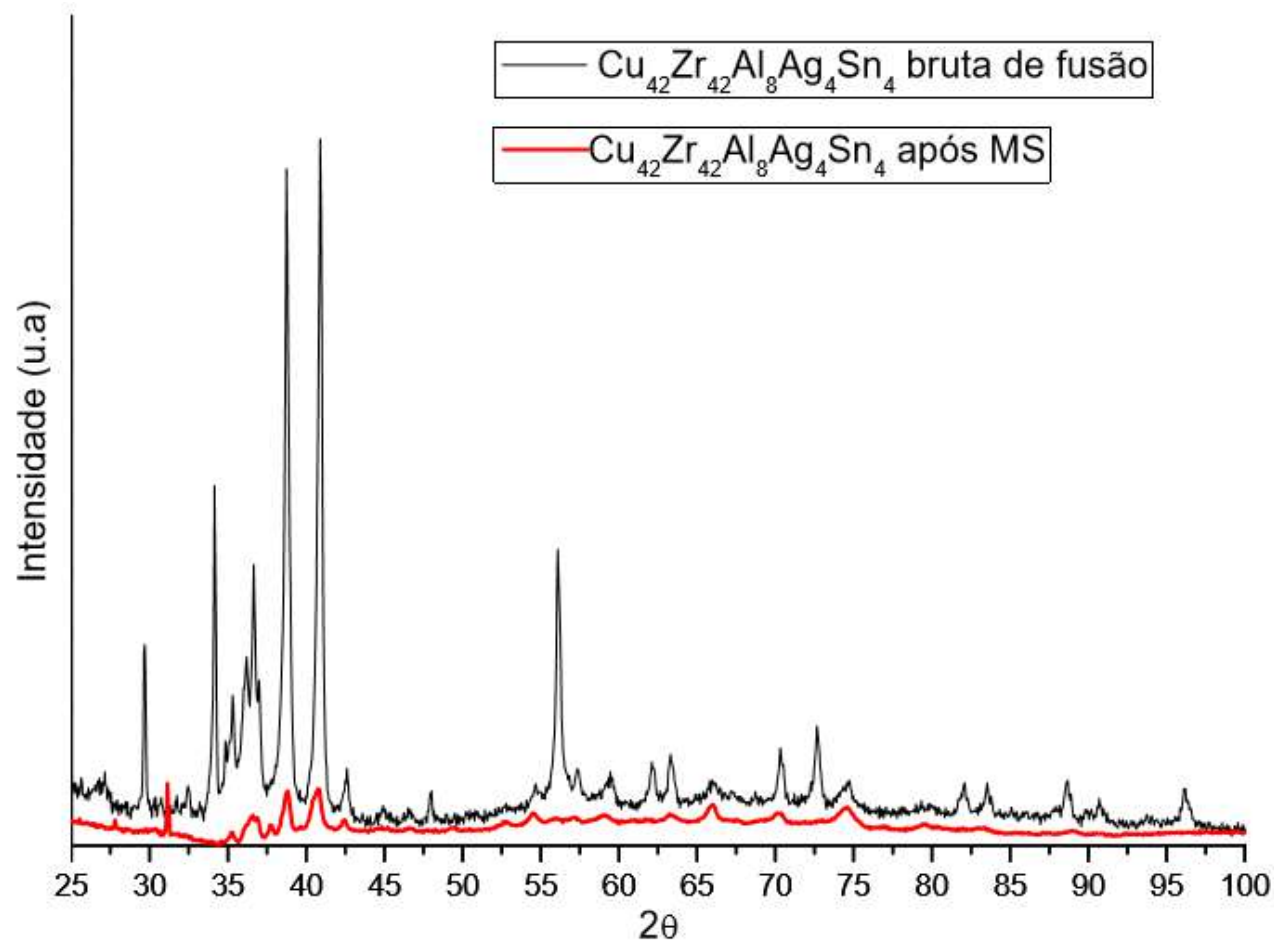


Figura 34-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ bruta de fusão e após moldagem por sucção (MS). As figuras estão na mesma escala. Novamente nota-se que o processo de moldagem por sucção levou ao alargamento dos picos e grande diminuição de intensidade, sugerindo obtenção de material com fases nanocristalinas.

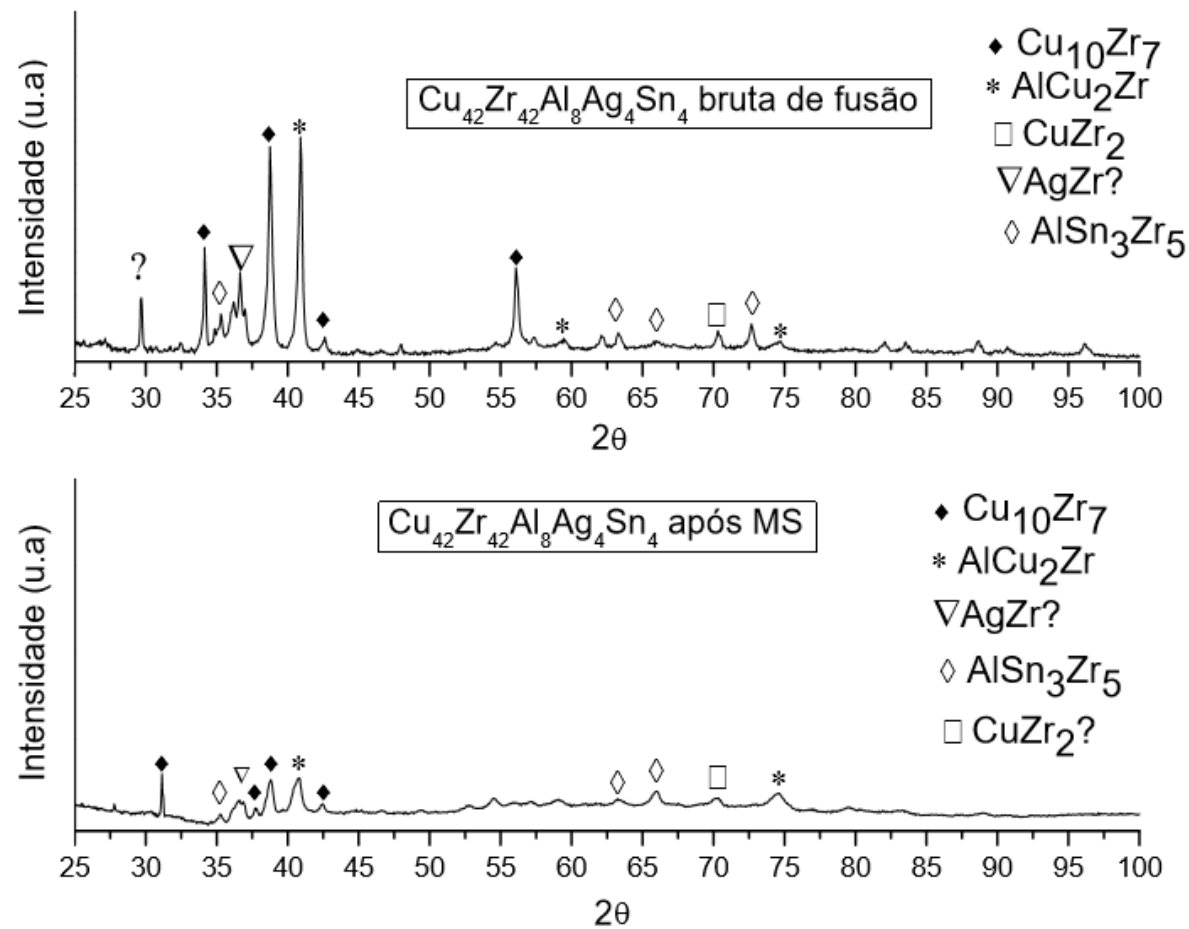


Figura 35-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ bruta de fusão e após moldagem por sucção (MS), com suas fases indicadas. As figuras não estão na mesma escala. O assinalamento das fases AgZr , AlSn_3Zr_5 e CuZr_2 na amostra após resfriamento rápido é impreciso porque essas fases apresentam poucos picos presentes.

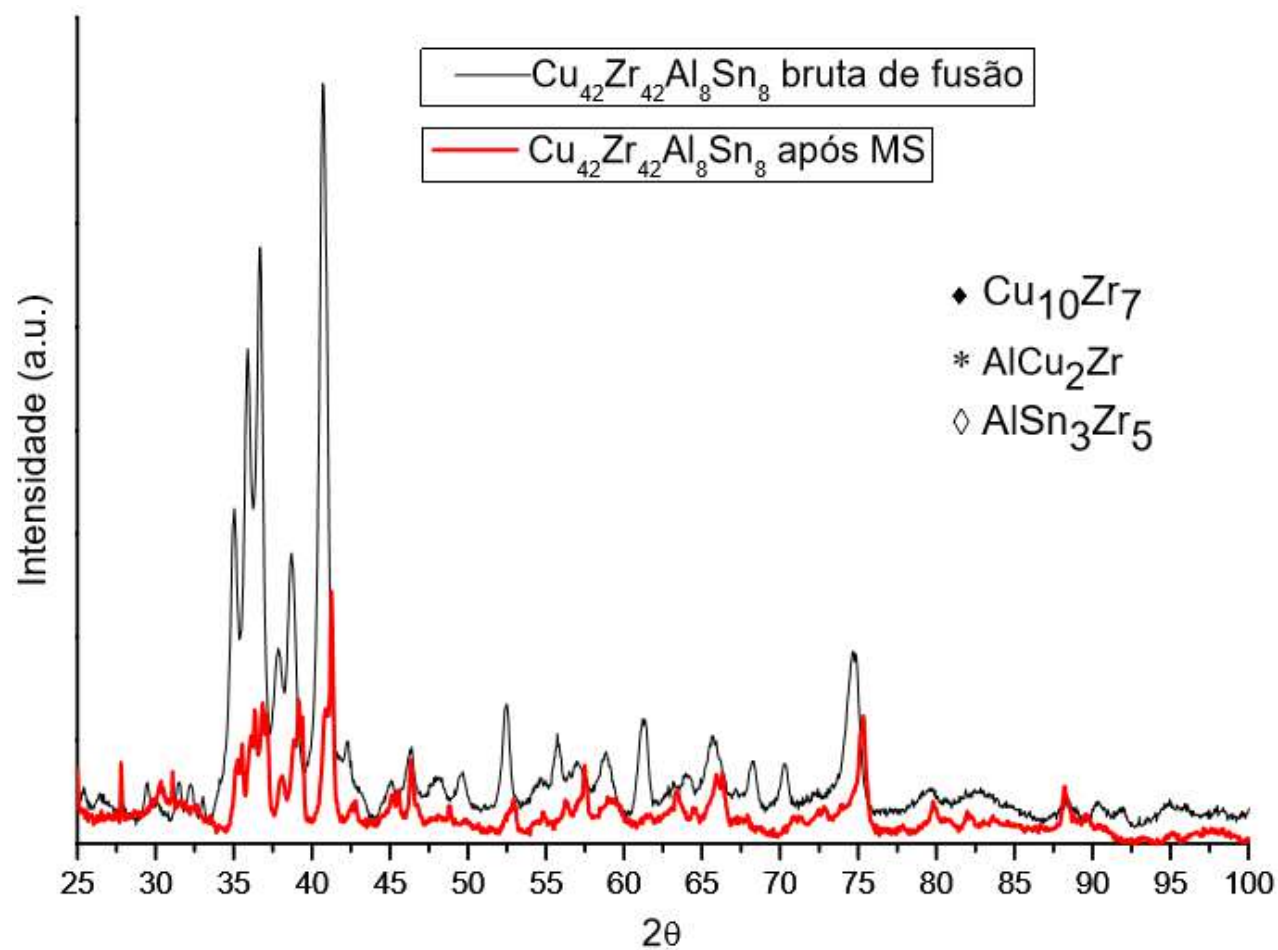


Figura 36-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção (MS). As figuras estão na mesma escala.

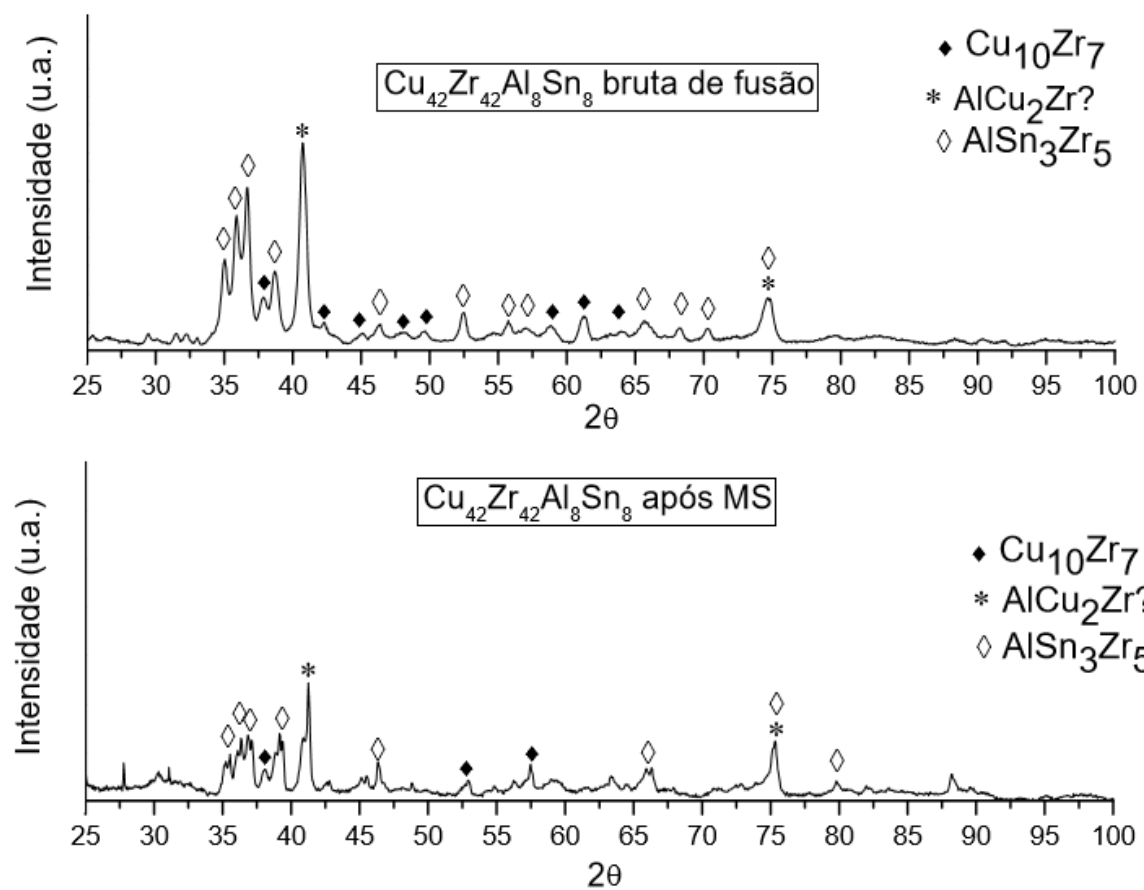


Figura 37-Difratogramas de raios-X das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção(MS), com suas fases indicadas. As figuras não estão na mesma escala.

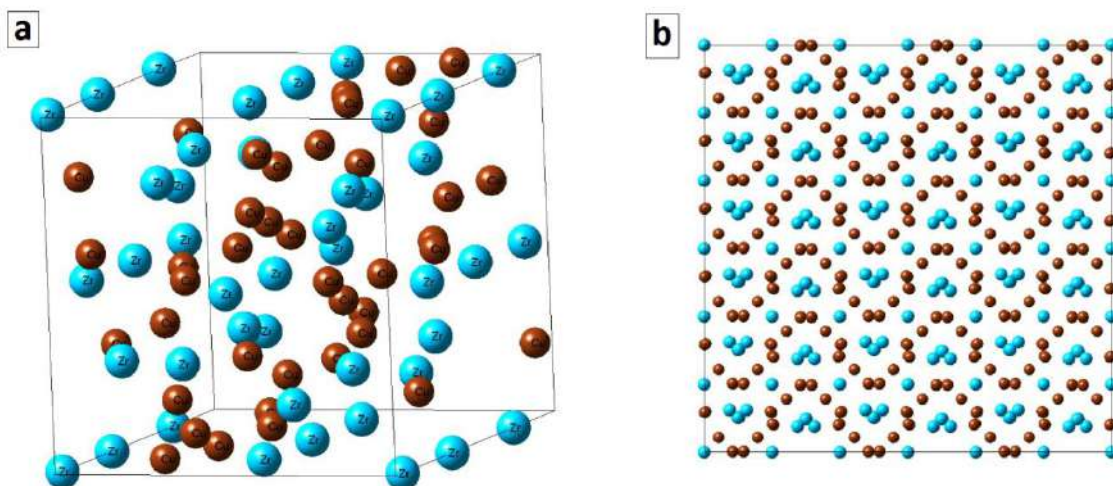


Figura 38- Estrutura da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. Em a: célula unitária, em b: supercélula com $3 \times 3 \times 3$ células unitárias, gerada para facilitar a visualização da simetria. Átomos de Zr estão em azul e átomos de Cu estão em marrom. Esta fase é ortorrômbica, $a \neq b \neq c$ e os ângulos são 90° . Símbolo de Pearson: oC68, Nº 41.

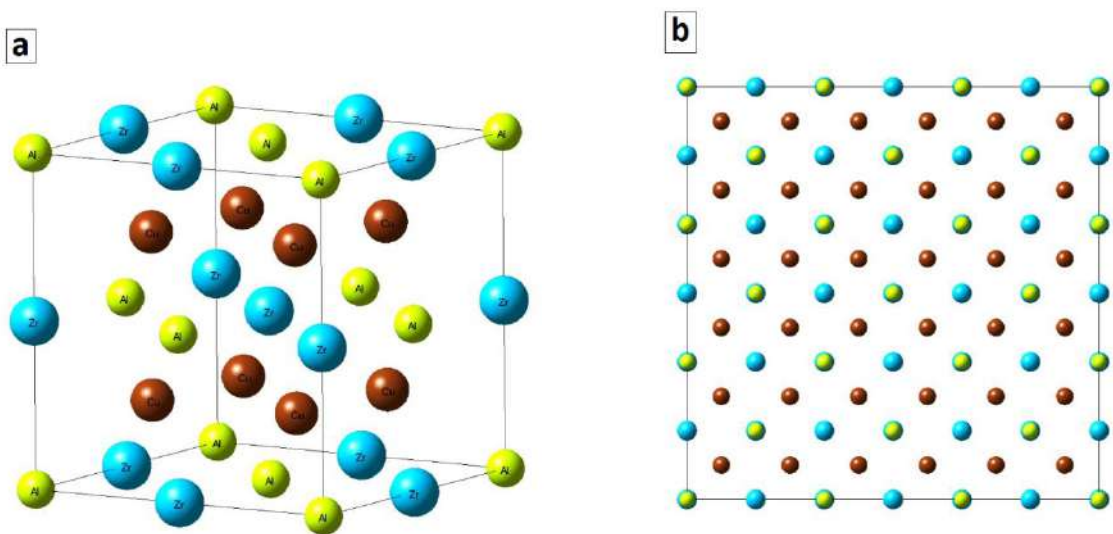


Figura 39- Estrutura da fase AlCu_2Zr . Em a: célula unitária, em b: supercélula com $3 \times 3 \times 3$ células unitárias, gerada para facilitar a visualização da simetria. Átomos de Zr estão em azul, Cu em marrom e Al em amarelo. Esta fase é cúbica, com átomos de Al nos centros das faces, Zr nos interstícios octaédricos e Cu nos interstícios tetraédricos. Símbolo de Pearson: cF16, Nº 225.

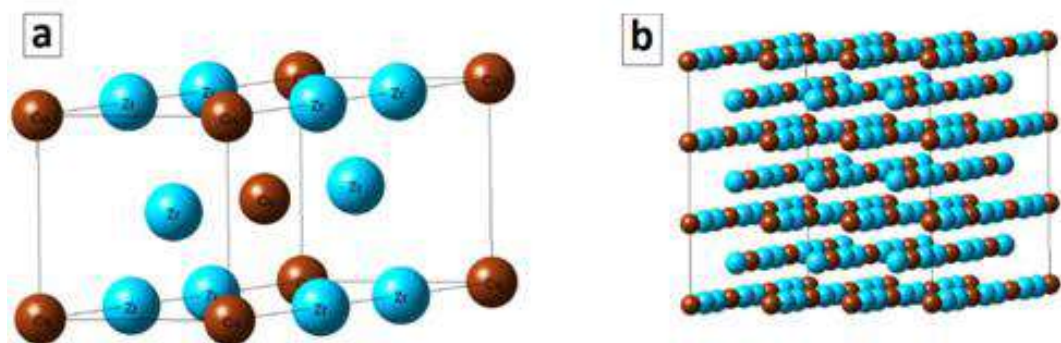


Figura 40- Estrutura da fase CuZr_2 . Em a: célula unitária, em b: supercélula com $3 \times 3 \times 3$ células unitárias, gerada para facilitar a visualização da simetria. Átomos de Cu estão em marrom e de Zr estão em azul. Esta fase é tetragonal, $a=b \neq c$ e os ângulos são 90° . Símbolo de Pearson: $tI6$, N° 139.

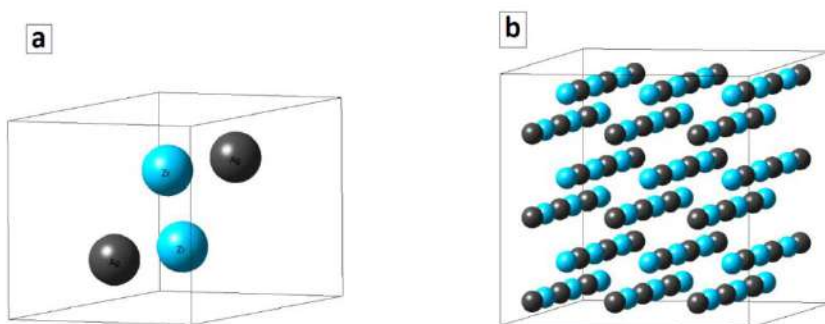


Figura 41- Estrutura da fase AgZr . Em a: célula unitária, em b: supercélula com $3 \times 3 \times 3$ células unitárias, gerada para facilitar a visualização da simetria. Átomos de Zr estão em azul e de Ag estão em cinza. Esta fase é tetragonal, $a=b \neq c$ e os ângulos são 90° . Símbolo de Pearson: $tP4$, N° 227.

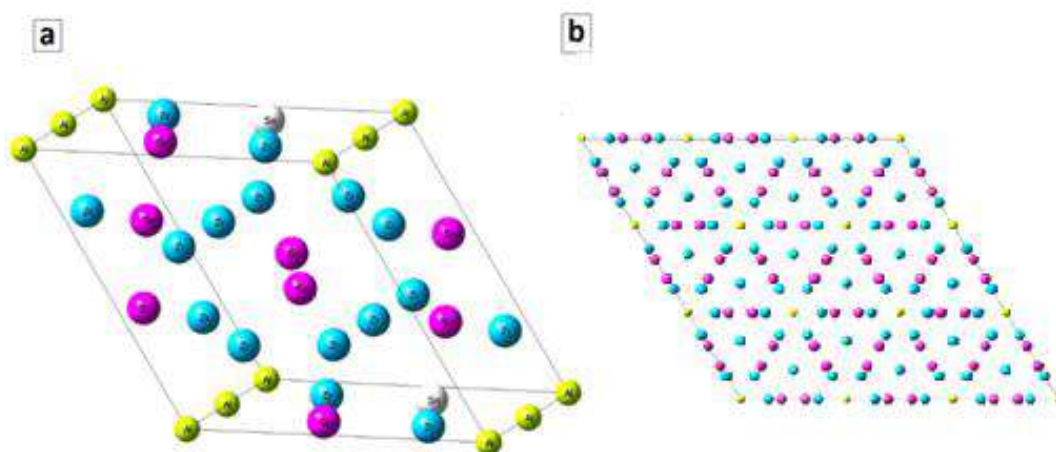


Figura 42- Estrutura da fase AlSn_3Zr_5 . Em a: célula unitária, em b: supercélula com $3 \times 3 \times 3$ células unitárias, gerada para facilitar a visualização da simetria. átomos de Al estão em amarelo, de Zr em azul, e de Sn em rosa e branco. Esta fase é hexagonal compacta. Símbolo de Pearson: $hP18$, Nº 193.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons retro-espalhados são mostradas na figura 43. Em todas as micrografias os aumentos foram de 1000x. É possível perceber o refino de microestrutura após o processo de moldagem por sucção em todos os casos, como sugerido pelos resultados de difração de raios-X.

No modo de imagens por elétrons retro-espalhados a escala de cinza é modulada pelo número atômico dos elementos presentes, assim diferentes tons representam diferentes fases. Em todas as ligas brutas de fusão foi possível identificar a presença de dendritas na microestrutura.

Dentre as amostras brutas de fusão e submetidas à moldagem por sucção, a liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ apresentou a microestrutura mais refinada em ambos os casos. A amostra submetida ao resfriamento rápido apresentou formas de “gota” e dendríticas.

As ligas com Sn brutas de fusão apresentaram formações colunares com fases claras. O modo EDS (sistema de energia dispersiva) também foi utilizado e revelou que as fases mais claras nas amostras “ $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após MS” e “ $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após MS” são devidas à presença de Sn (figuras 76 e 78 do anexo, pg 105 e 106).

As imagens de MEV-FEG obtidas para as amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagens por sucção (figuras 44 e 45, respectivamente) não foram suficientes para obter o tamanho de grão. Na liga que contém Sn foi possível observar grande contraste entre diversas formações em aumento de 10.000x e estruturas menores do que 100nm na região entre dendritas em aumento de aproximadamente 130.000x, como apresentado na figura 44.

Ainda sobre o MEV-FEG, as imagens da região com formações de “gotas” da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção estão na Figura 45, e estruturas dendríticas da mesma amostra, na Figura 46. Locais ao redor da “gota” foram visualizados e permitiram identificar formações em escala nanométrica. As estruturas dendríticas visualizadas são muito mais refinadas do que as visualizadas na liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após moldagem por sucção (figura 44). A ampliação destas estruturas 50.000x revelou a presença de formações submicrométricas.

No caso da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após moldagem por sucção (figura 47), a única amostra que sofreu ataque em NaCl, as imagens obtidas por MEV-FEG no modo elétrons retro-espalhados revelaram estruturas bastante refinadas. A morfologia assemelha-se a estruturas visualmente micrométricas dispersas em uma “matriz”. A figura 47.a apresenta a interface de fase rica em Sn (fase clara) e a matriz. Também é possível notar fase escura não identificada no canto esquerdo da imagem. Devido ao excesso de claridade da fase rica em Sn, não foi possível adequar as condições do microscópio a fim de obter com boa definição o tamanho de grão nesta região. No entanto, na “matriz” foi possível identificar com aumento de 250.000x formação com 49.75 nm, na figura 47.c. Não foi possível concluir se esta formação é cristalina ou amorfa.

Imagem obtida por microscopia ótica encontrada na literatura para liga de composição $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ produzida por moldagem por sucção em molde de cobre com 9mm de diâmetro (figura 48) mostra a existência de três fases com diferentes estrutura de solidificação (LIU et al., 2012). A estrutura que mais se assemelha à gota visualizada no MEV da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após suction casting (figura 43), é marcado com quadrado 1 e sua composição é próxima à da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. As dendritas da mesma amostra são semelhantes à estrutura marcada no quadrado 3, identificada no artigo como CuZr_2 . A estrutura de “flocos de neve” marcada no quadrado 2 foi

relacionada à fase AlCu_2Zr , esta fase também está presente na amostra produzida neste trabalho, de acordo com DRX (figura 33). No entanto, essa morfologia não foi visualizada no MEV. A diferença de dimensão entre as estruturas visualizadas na figura 43 e 48 pode ser explicada pelo seguinte fato: o resultado da literatura foi obtido para liga solidificada rapidamente em molde de cobre com diâmetro de 9 mm, enquanto o diâmetro do molde utilizado neste trabalho foi 5 mm. Ainda no referido resultado da literatura, uma amostra foi produzida em molde de 5mm de diâmetro e seu difratograma de raios-X apresentou apenas halo amorfo, enquanto o difratograma de raios-X da amostra visualizada na figura 48 apresentou picos intensos.

Ainda que não tenha sido possível observar o tamanho de grão nas amostras produzidas por resfriamento rápido, a não visualização de picos estreitos nos difratogramas de raios-X e a medida de fases nanométricas em MEV-FEG (figura 47.c) sugerem que tais amostras são compostas de fases nanocristalinas e fase amorfa, o que será mais explorado na seção sobre resultados de calorimetria diferencial de varredura.

Sobre todos os resultados de microscopia eletrônica de varredura, é possível concluir que a adição de Sn alterou completamente a microestrutura das ligas brutas de fusão, levando à formação de grãos colunares. O efeito da adição deste elemento na microestrutura das amostras submetidas à moldagem por sucção foi o aumento do número de fases aparentes. A amostra que não possui Sn apresentou formações de “gotas” e dendríticas, associadas às fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e CuZr_2 , respectivamente. Não foi possível visualizar o tamanho de grão com a técnica de MEV-FEG. No entanto, formações menores do que 50 nanômetros foram visualizadas na amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após moldagem por sucção, sugerindo a existência de grãos nanométricos em concordância com os resultados de difração de raios-X. A correlação entre os resultados de MEV e DRX sugere que as amostras produzidas por moldagem por sucção possuem fases nanocristalinas dispersas em fase amorfa.

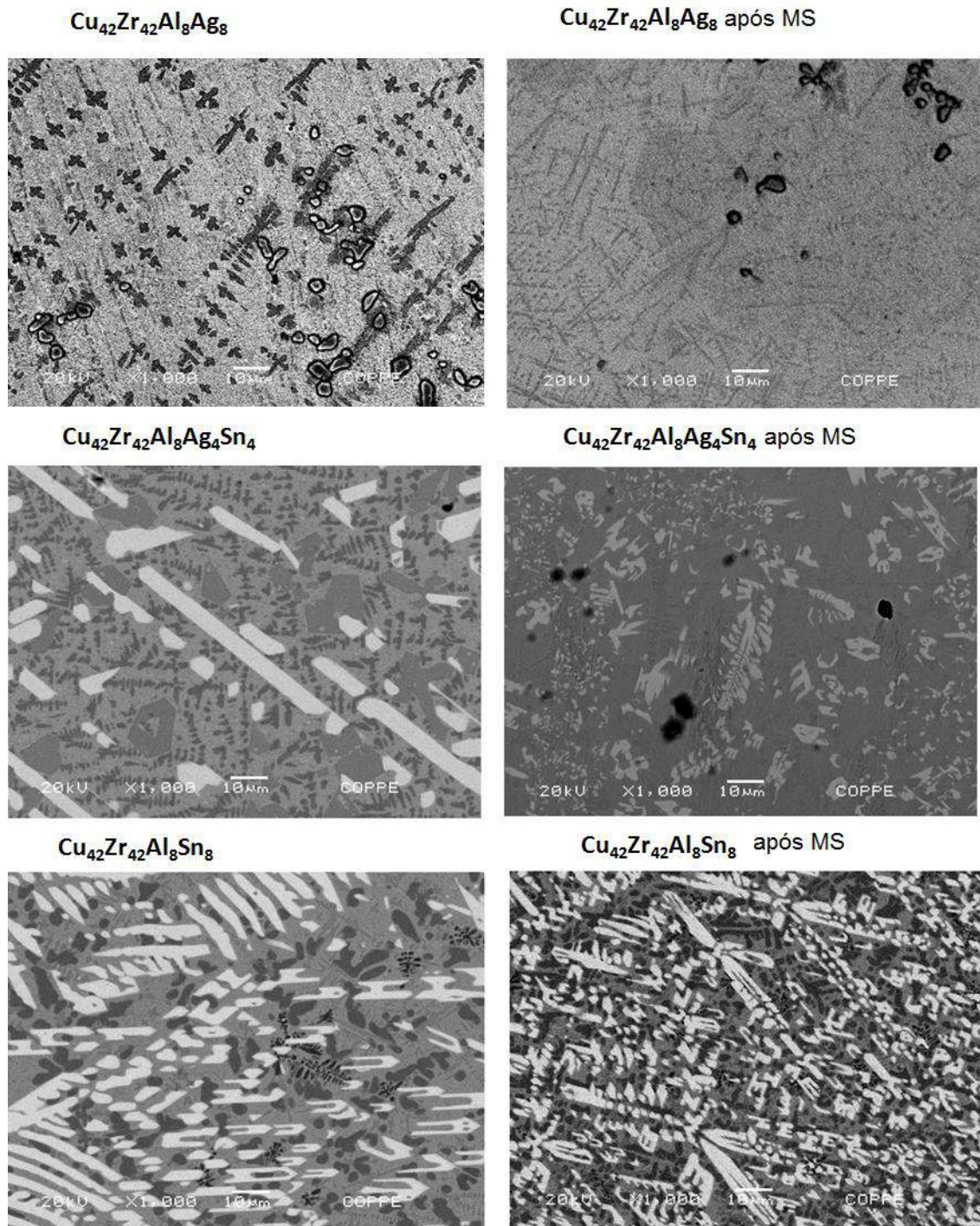


Figura 43- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com o modo elétrons retro-espalhados para as amostras brutas de fusão e submetidas à moldagem por sucção. É possível observar o refino da microestrutura após o resfriamento rápido em todas as composições. Todas as ligas brutas de fusão apresentaram formações dendríticas, e as que contém Sn apresentaram também formações colunares onde este elemento está contido.

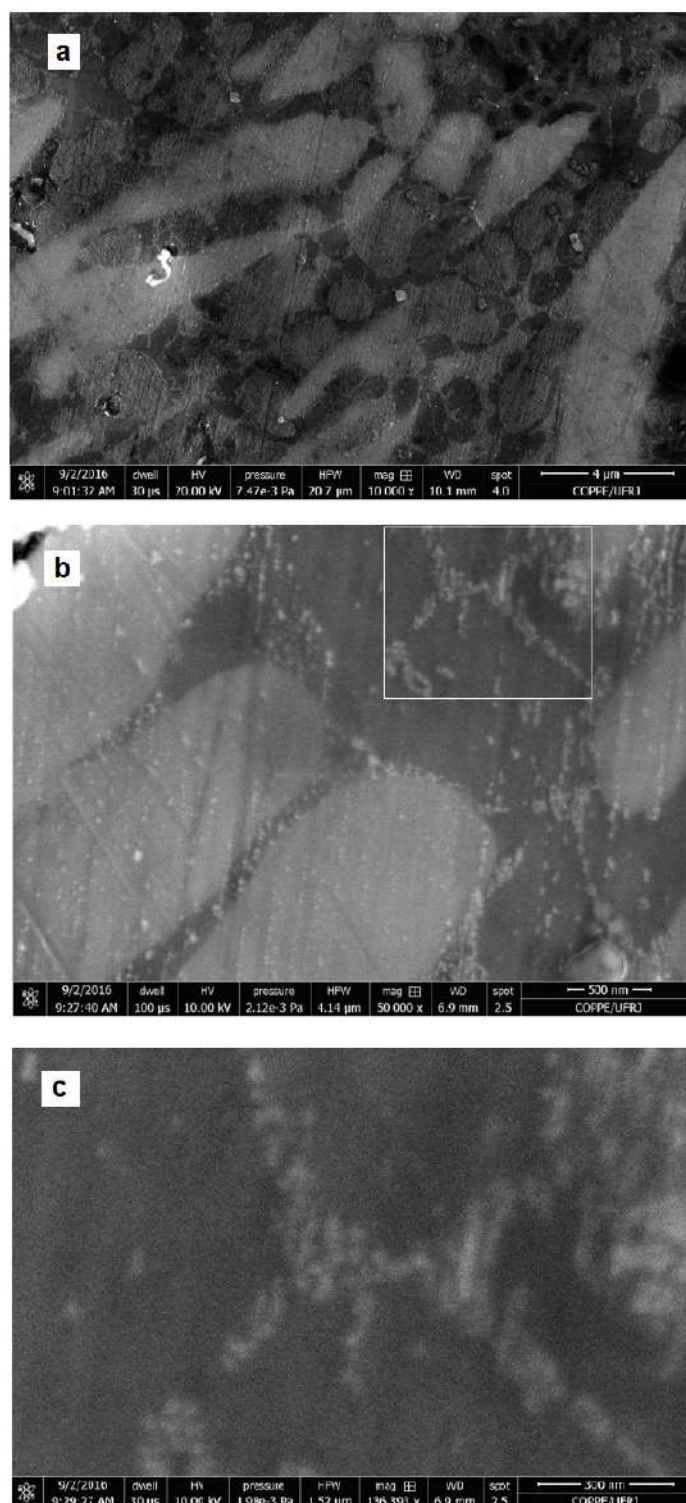


Figura 44-Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de canhões de emissão de campo (MEV-FEG) da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após processo de moldagem por sucção. Em a: magnificação de 10.000x , onde notam-se diferentes estruturas e formas colunares. Em b: região entre dendritas com aumento 50.000x e destaque na região que sera ampliada. Em c: região magnificada 136.393x, é possível perceber estruturas menores que 100nm que compõe a região mais clara da imagem (barra medindo 300 nm).

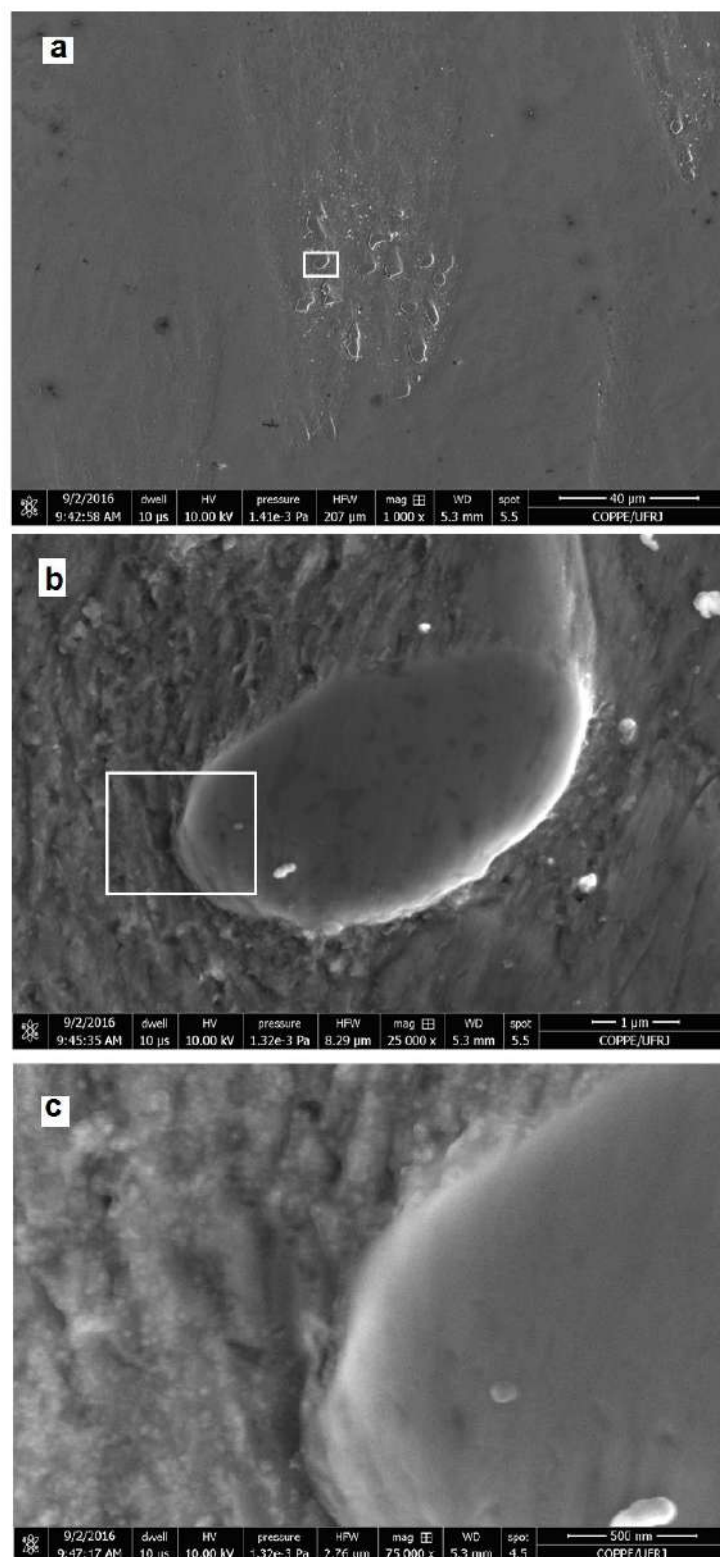


Figura 45-Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de canhões de emissão de campo (MEV-FEG) da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após processo de moldagem por sucção. Em a: magnificação de 1.000x , onde notam-se formações de “gotas” com destaque para a região a ser ampliada. Em b: uma “gota” ampliada com destaque para região a ser magnificada. Em c: região ampliada 75.000x , ao redor da “gota” surgem formações menores, possivelmente em escala nanométrica (barra medindo 500nm).

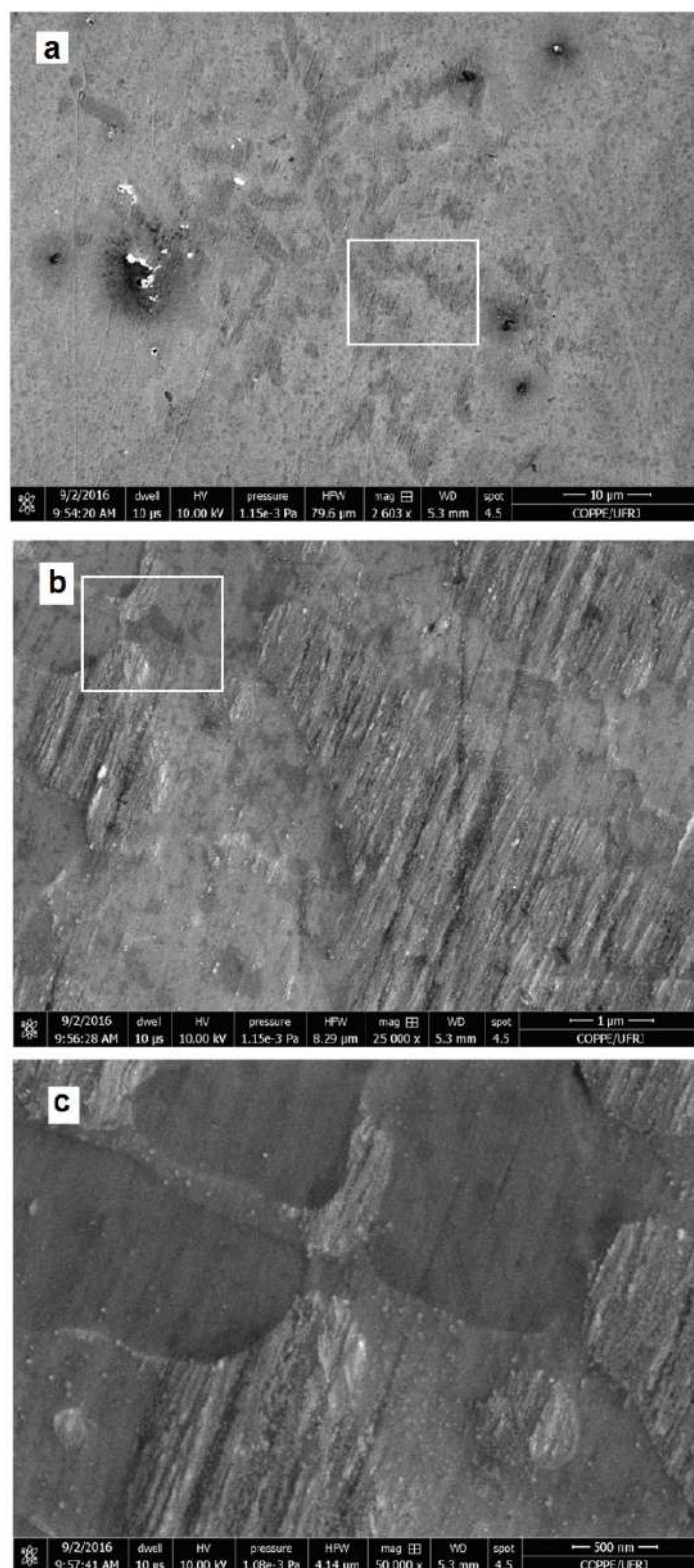


Figura 46- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de canhões de emissão de campo (MEV-FEG) da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após processo de moldagem por sucção. Em a: magnificação de 2.600x de região externa à “gota”, onde notam-se formações de dendritias com destaque para a região a ser ampliada. Em b: região ampliada dentro da formação dendrítica com destaque para região a ser magnificada. Em c: região ampliada 50.000x, onde percebem-se diferentes formações sub-micrométricas (barra medindo 500nm).

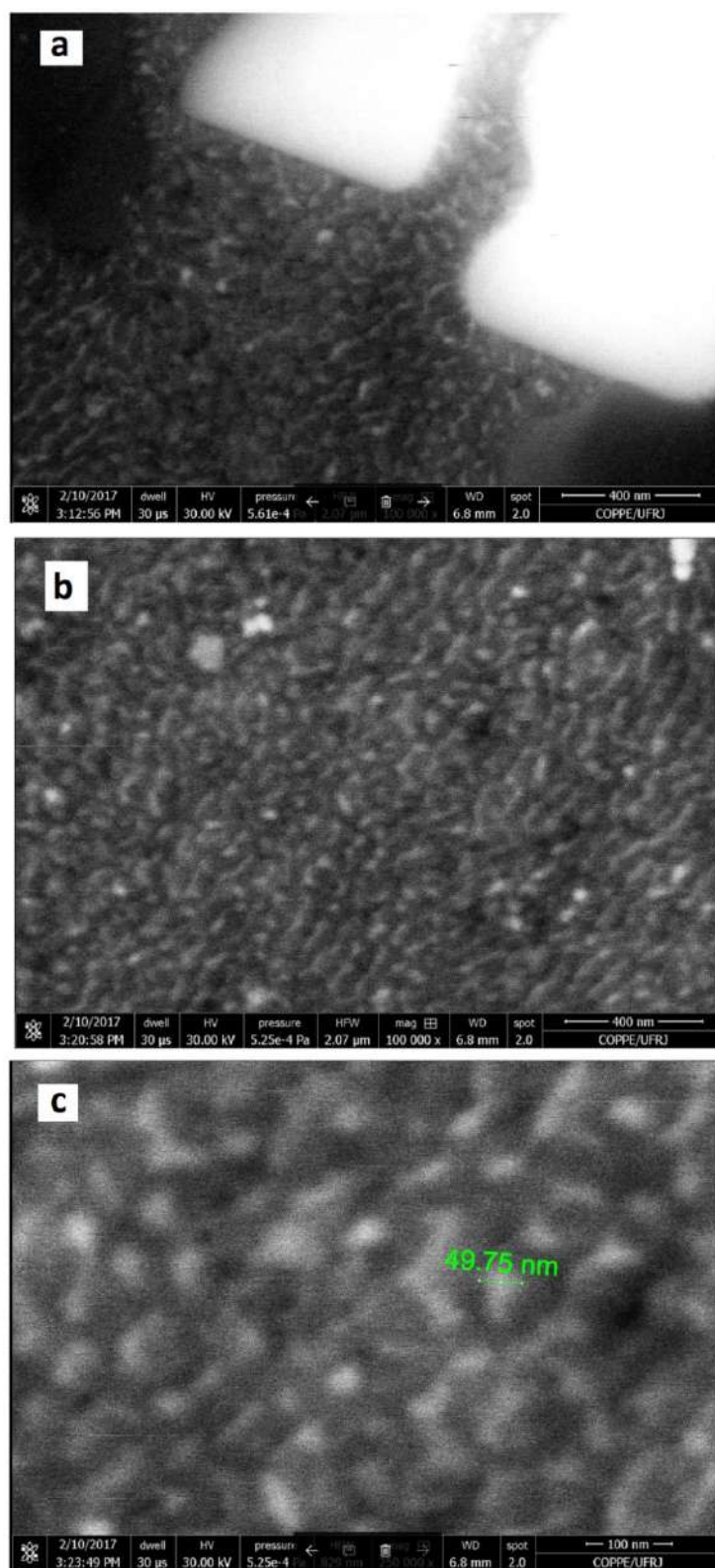


Figura 47– MEV-FEG da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$. Em a: região de interface entre fase rica em Sn e matriz (aumento de 100.000x). Em b: região da matriz (aumento de 100.000x). Em c: região da matriz com medida de fase nanométrica (aumento de 250.000x, barra medindo 100nm).

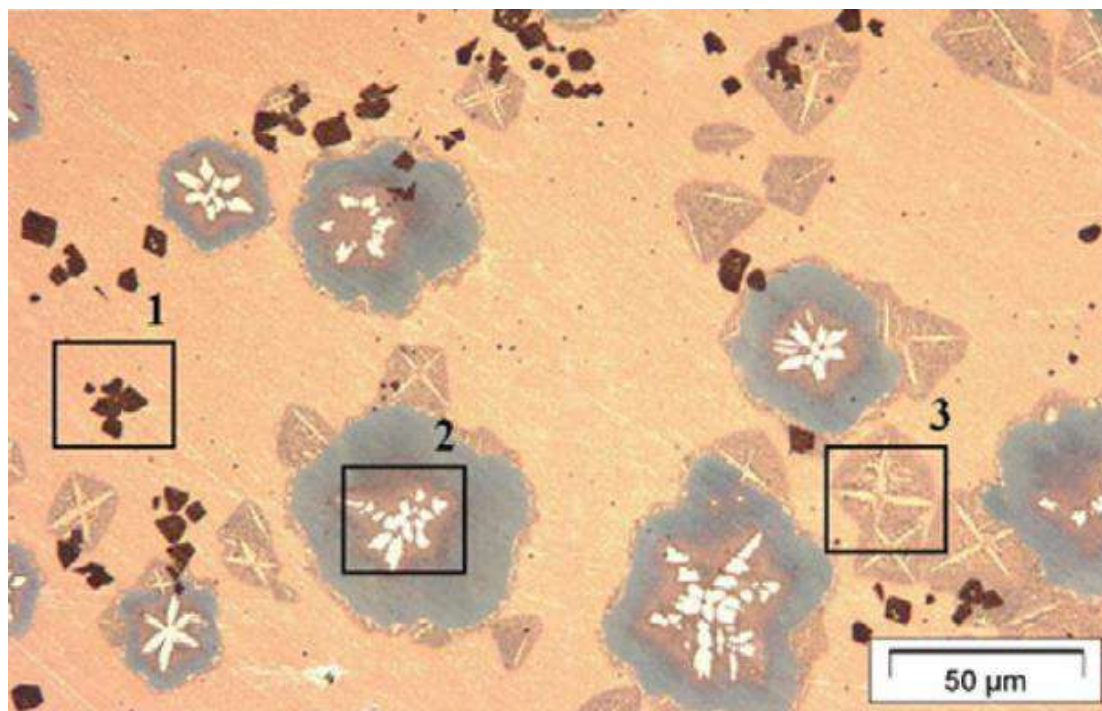


Figura 48- Imagem de microscopia ótica da liga $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ produzida por moldagem por sucção em molde de cobre de 9mm de diâmetro. São observadas estrutura de solidificação da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ (quadrado 1), AlCu_2Zr (quadrado 2) e CuZr_2 (quadrado 3). Adaptado de (LIU et al., 2012).

4.4 Calorimetria diferencial de varredura e seus efeitos no difratograma de raios-X

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) realizados até 1000°C com as amostras submetidas à moldagem por sucção (figuras 49-51) revelaram picos endotérmicos na faixa de 800 a 1000°C . Ao resfriar os materiais a partir de 1000°C até a temperatura ambiente, apareceram picos exotérmicos também entre $850 - 900^\circ\text{C}$. Este comportamento sugere que uma ou mais fases estão sendo fundidas no aquecimento e depois cristalizadas no resfriamento, no entanto, não ocorre a fusão do material como um todo, dado que a forma das amostras retiradas do equipamento não pareceram alteradas em relação à forma que tinham quando inseridas no equipamento.

A amostra da liga “ $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após MS” foi submetida ao experimento até 1000°C (figura 50) foi levada ao difratômetro de raios-X. O difratograma obtido, presente na figura 52, mostra que houve um grande aumento de intensidade de picos da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. Além disso, pico da fase AlCu_2Zr próximo a 60° também teve sua

intensidade aumentada. De acordo com o diagrama binário Cu-Zr (figura 30), a fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ em equilíbrio com CuZr tem sua fusão iniciada a pouco menos de 900°C . Tais resultados sugerem que os picos exotérmicos verificados na figura 50 (assinalados como 1 e 2) podem ser devidos à cristalização das fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e AlCu_2Zr . Assim, o aumento de intensidade e estreitamento em picos das fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e AlCu_2Zr na figura 52 podem ser explicados pela fusão em aquecimento sucedida pela cristalização em resfriamento de tais fases, resultando em aumento do tamanho de cristalito. O grande aumento de intensidades em picos próximos de 40° e 60° das fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e AlCu_2Zr , respectivamente, sugere o crescimento de cristalitos em direções cristalinas preferenciais.

Em todas as amostras, anteriores aos picos endotérmicos no aquecimento, existem picos exotérmicos alargados. Para verificar o comportamento do difratograma após tratamento térmico até temperatura anterior ao pico endotérmico, uma amostra da liga “ $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após MS” foi levada até 800°C apenas, e depois resfriada até a temperatura ambiente. O resultado deste experimento de DSC está na figura 53. A comparação entre os difratogramas de raios-X antes e depois de tal experimento está na figura 54. É possível perceber o estreitamento e aumento de intensidades de picos da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e de pico possivelmente associado à fase CuZr_2 , e que indica aumento do tamanho do cristalito provavelmente devido à cristalização de fases amorfas e crescimento de grão a partir de fases nanométricas.

Assim, uma possível explicação para os picos exotérmicos alargados em aquecimento é a cristalização de fases a partir de regiões amorfas, dado que processos de crescimento de grão em fases nanocristalinas não resultariam em tais picos exotérmicos. É importante ressaltar que a temperatura de cristalização para material amorfo de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ é reportada na literatura como 577°C (ZHANG *et al.*, 2008). Esta temperatura é próxima das temperaturas centrais dos picos dos processos exotérmicos em questão, o que sustenta o argumento aqui colocado.

Um experimento de calorimetria diferencial de varredura com uma amostra “ $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após MS” foi levado até 1300°C , resultando em fusão completa da amostra e o material inclusive ficou aderido ao cadinho de Al_2O_3 . Isso está de acordo com a curva de resfriamento simulada para este sistema (figura 29), na qual a fusão da liga é aproximadamente iniciada em 1250°C . Na figura 55 estão as curvas de

aquecimento e resfriamento deste experimento. A presença de maior número de picos endotérmicos e exotérmicos está de acordo com o processo de fusão de todas as fases e posterior cristalização. Não foi possível obter difratograma após o DSC neste caso porque a amostra após fundir e ser cristalizada grudou no cadinho de Al_2O_3 .

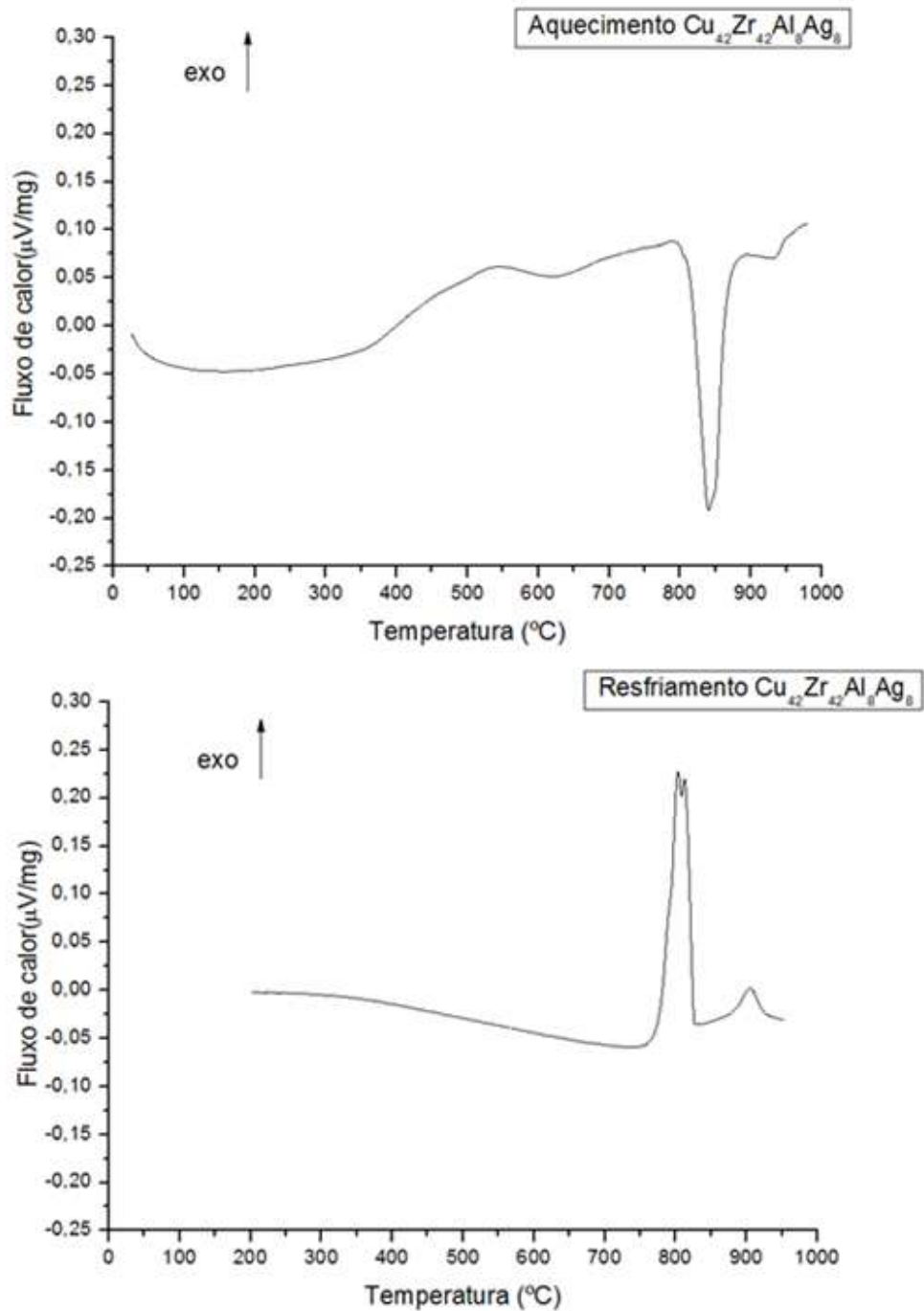


Figura 49- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$. É possível notar a presença de pico exotérmico alargado durante aquecimento. O pico endotérmico pronunciado durante o aquecimento e picos exotérmicos durante resfriamento sugerem a fusão e cristalização de fases.

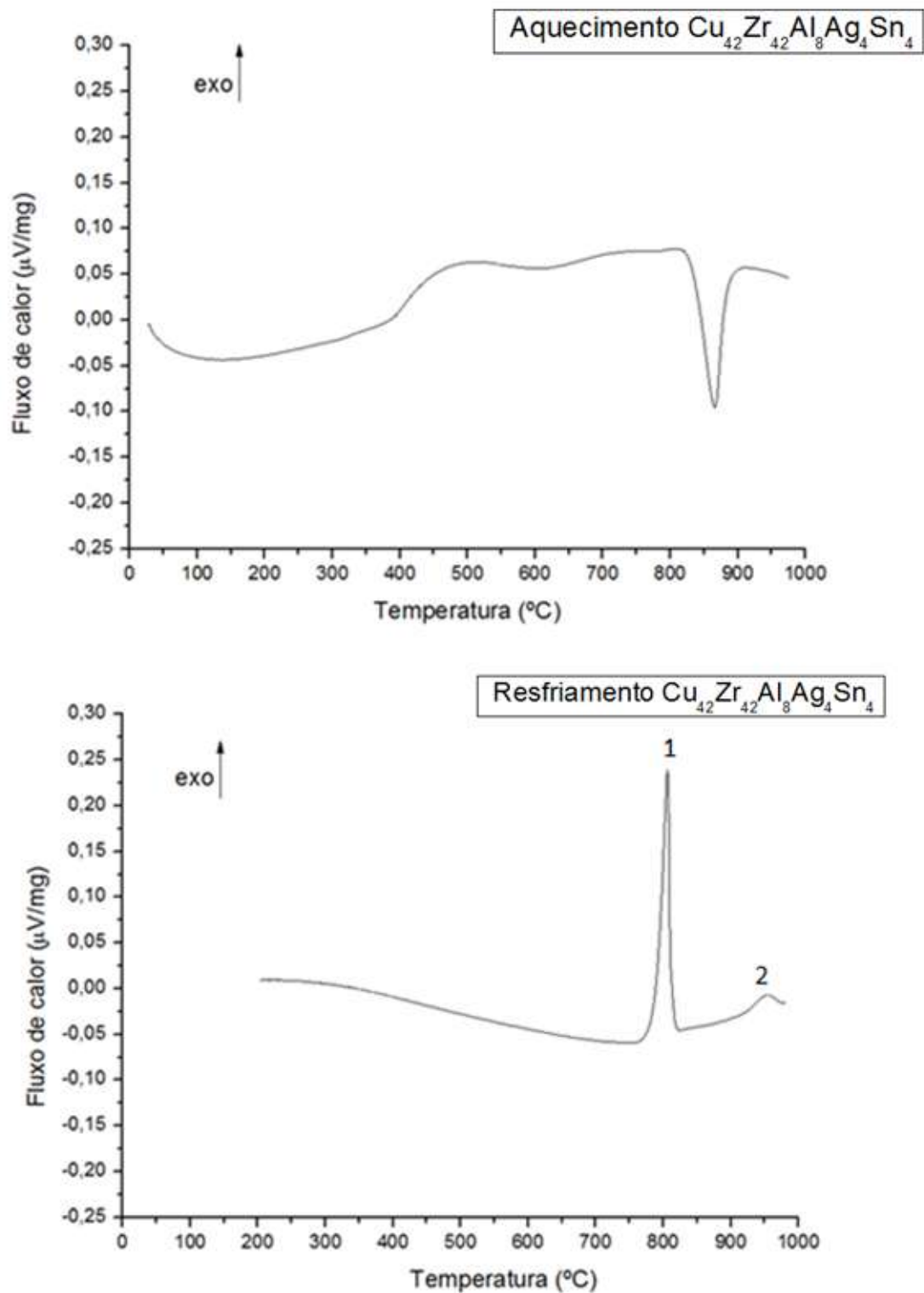


Figura 50- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$. O comportamento é semelhante ao da curva anterior. Os picos assinalados como 1 e 2 podem estar relacionados com a cristalização das fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e AlCu_2Zr .

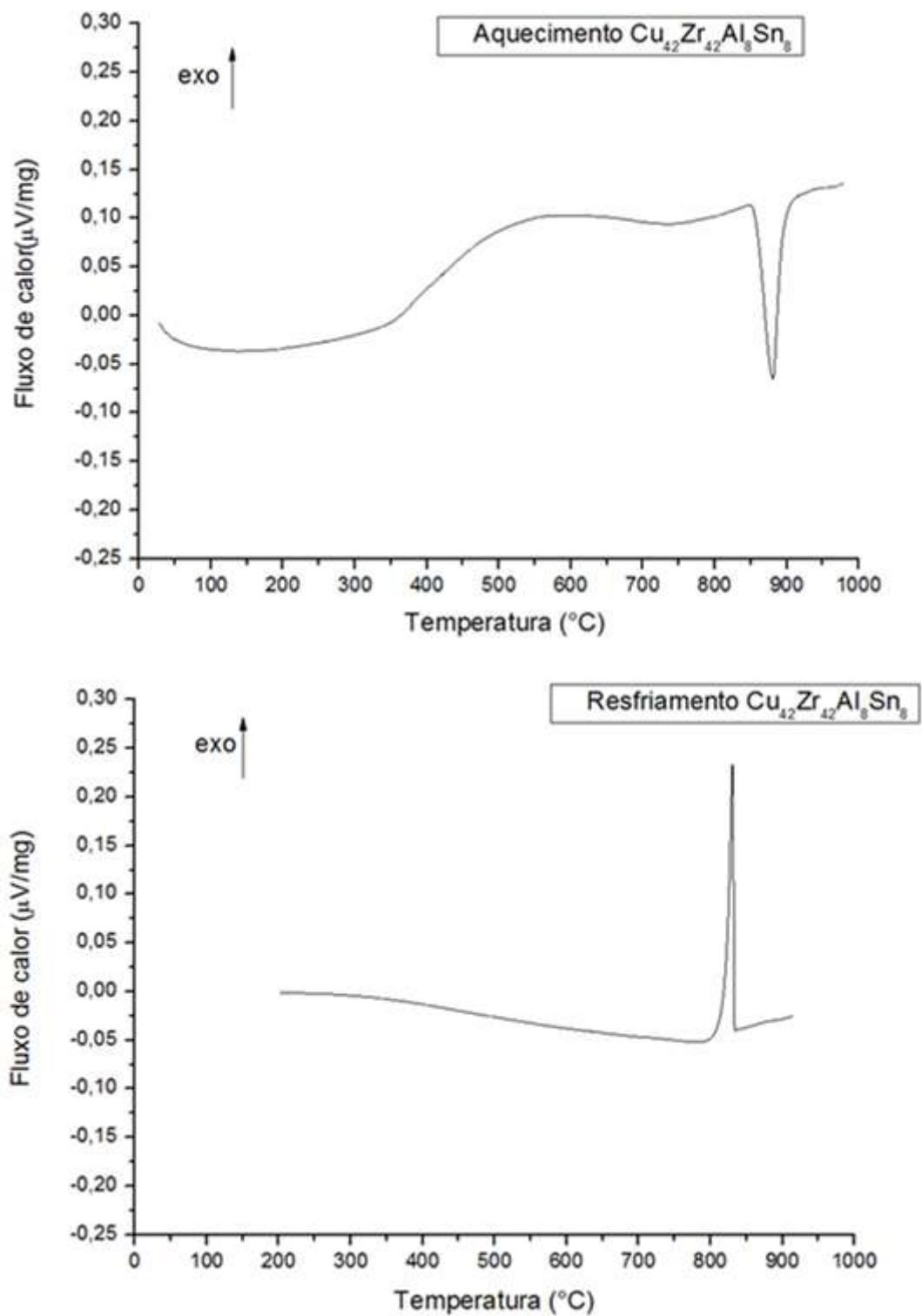


Figura 51- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$. Neste resultado, só há um pico observável exotérmico durante aquecimento, sugerindo a cristalização de apenas uma fase.

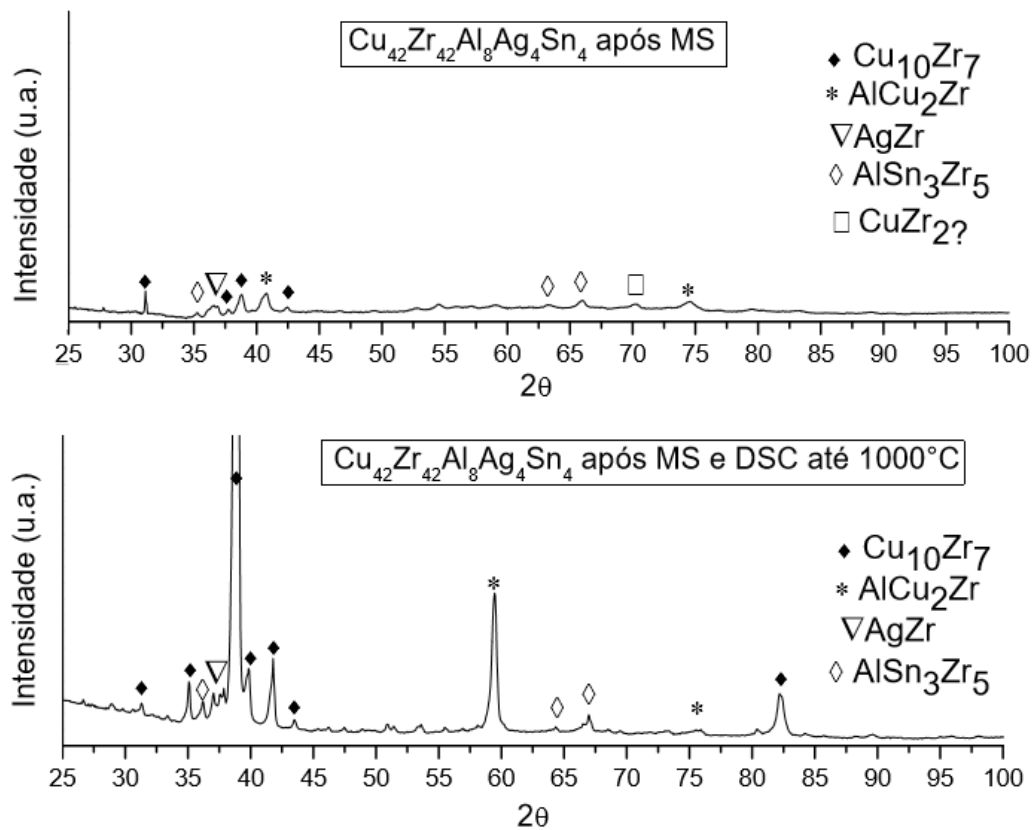


Figura 52-Difratogramas de raios-X da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida à moldagem por sucção antes e depois de experimento de calorimetria diferencial de varredura até 1000°C . A comparação de fases sugere o crescimento dos cristaltos das fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e AlCu_2Zr devido à fusões seguidas de cristalizações de tais fases.

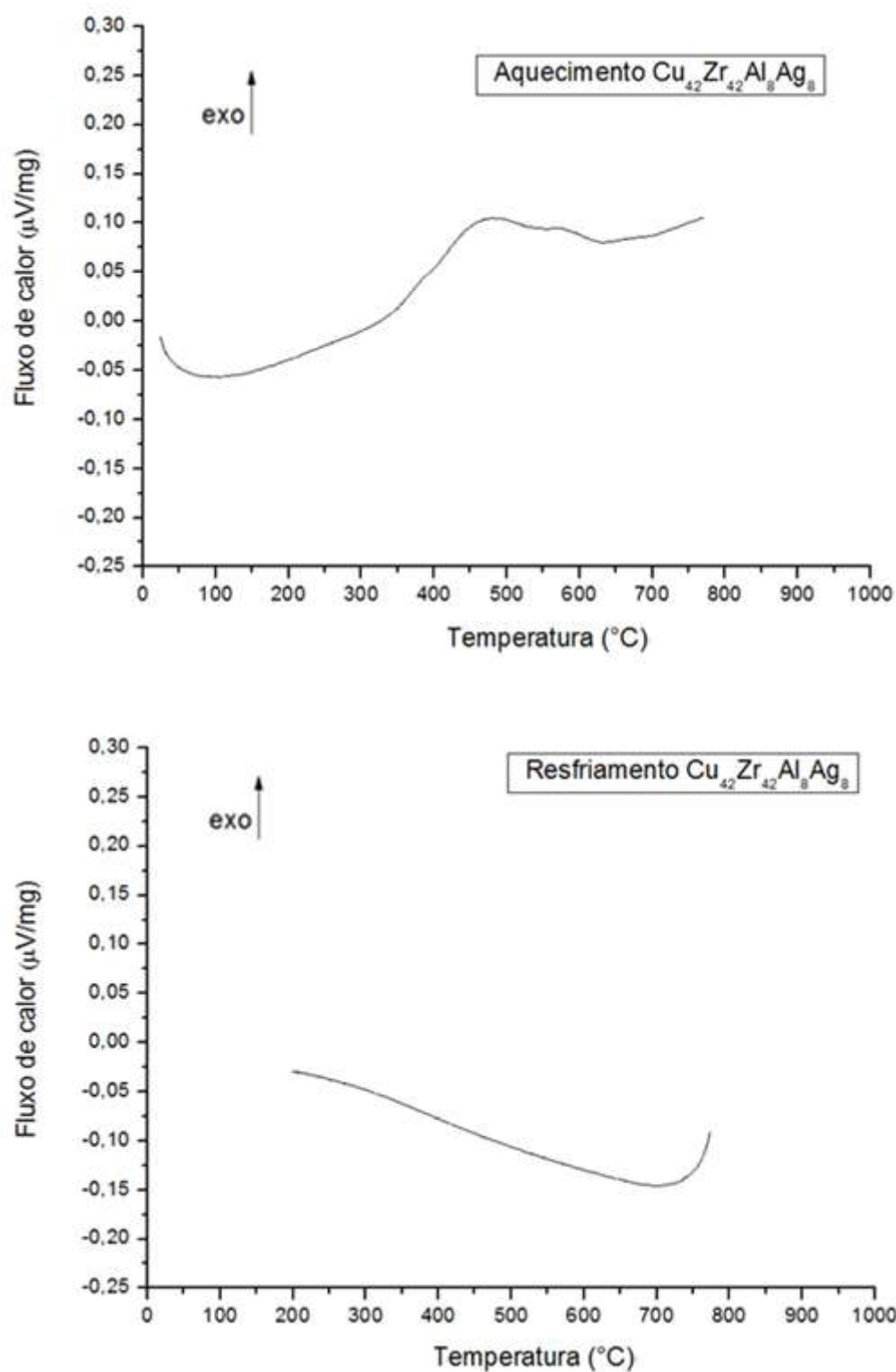


Figura 53- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ submetida à moldagem por sucção levada até 800 $^{\circ}\text{C}$. A ausência de picos endotérmicos durante o aquecimento indica que não houve fusão de nenhuma fase. O pico exotérmico alargado durante aquecimento pode ser devido à cristalização de fases a partir de regiões amorfas do material.

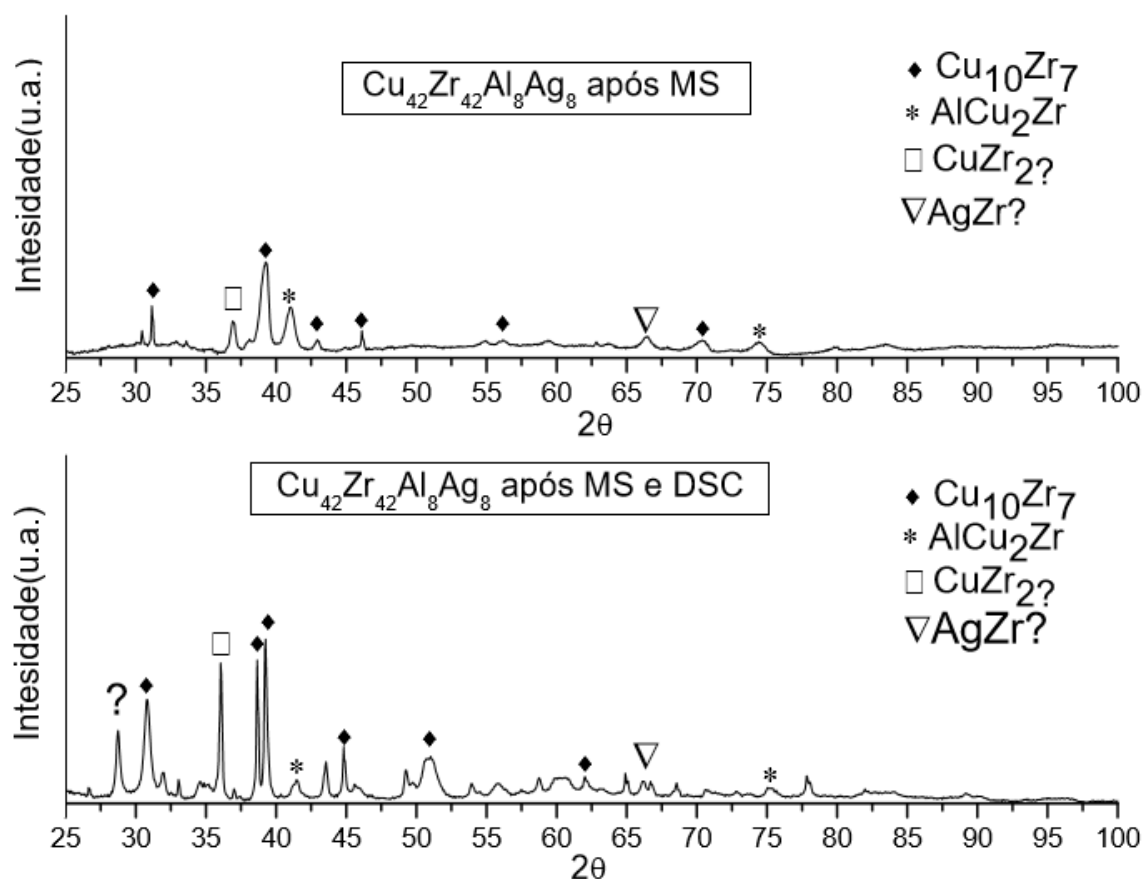


Figura 54-Difratogramas de raios-X da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ submetida à moldagem por sucção e experimento de calorimetria diferencial de varredura até 800°C , em mesma escala. É possível notar o aumento da intensidade de picos das fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e CuZr_2 provavelmente devidos à cristalização de fase amorfa e crescimento de grão a partir de fases nanocristalinas. Um pico de fase não identificada também apareceu após DSC.

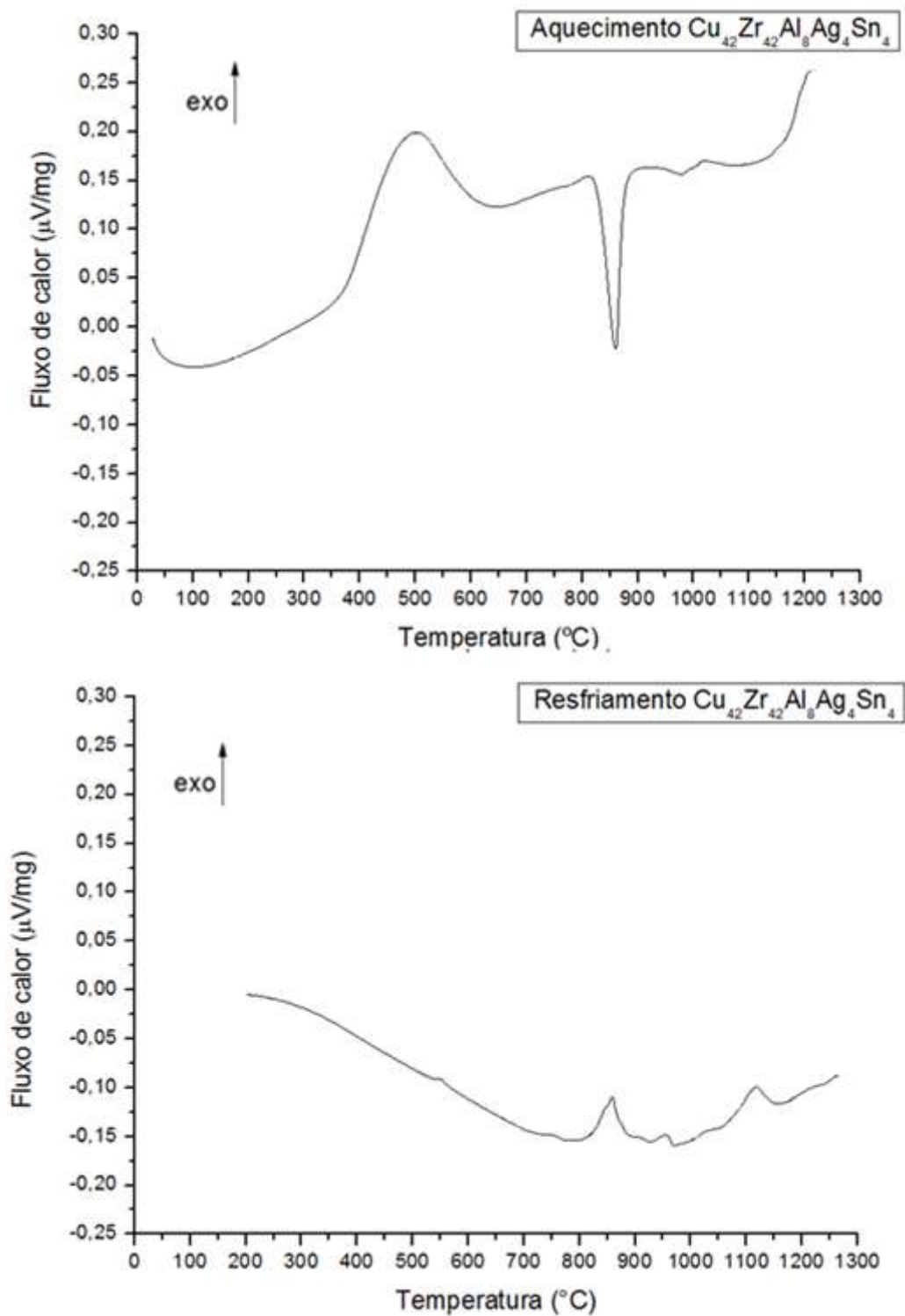


Figura 55- Resultados do experimento de calorimetria diferencial de varredura da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida à moldagem por sucção levada até 1300°C . A presença de maior número de picos endotérmicos e exotérmicos está de acordo com o processo de fusão total ocorrido e posterior cristalização.

4.5 Nanoindentação

O número de indentações foi inicialmente configurado como 25 para todas as amostras. Porém algumas curvas resultaram em dados muito díspares do conjunto e foram removidas. Estas grandes variações podem ter sido geradas por fatores como: irregularidade da superfície da própria amostra, vibrações do ambiente ou presença de algum contaminante na superfície da amostra.

As curvas de carregamento e descarregamento obtidas estão na figura 56 e os resultados dos testes de nanoindentação estão na tabela 3. É possível perceber que considerando o desvio padrão dos resultados, a única diferença considerável entre o par composto pela liga bruta de fusão e após moldagem por sucção foi encontrada para a composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$. Assim, a amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção apresentou menor nanodureza média no carregamento máximo do que a liga bruta de fusão de mesma composição, considerados os desvios-padrão.

A amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção apresentou o menor valor de nanodureza média no carregamento máximo e desvio padrão do que todas as outras amostras avaliadas. Um possível motivo para o menor valor de desvio padrão é a morfologia da amostra. Como visualizado nas figuras 45 e 46, esta amostra apresenta estruturas de gotas e dendríticas com alguns micrômetros dispersas em uma “matriz” visualmente muito mais refinada (figura 43). Assim, é possível que a ponta Berkovich de 20nm de raio do indentador tenha encontrado poucas vezes as regiões dendríticas e em formas de gota, realizando indentações majoritariamente na “matriz”. Como a morfologia de todas as outras amostras é mais heterogênea, ou seja, existem maior número de fases nucleadas ou estruturas maiores dispersas em matriz (figura 43), são esperados maiores desvios.

Não foi possível observar alteração significativa de nanodureza média no carregamento máximo resultante do processo de moldagem por sucção nas amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$, o que sugere que o refino de microestrutura obtido para estas amostras não altera tal propriedade mecânica.

Outra análise a ser feita a partir dos resultados dos testes de nanoindentação é a relação entre a adição do elemento Sn (e consequente retirada do elemento Ag) e a nanodureza média no carregamento máximo. Considerando os valores e seus

respectivos desvios, não foi observada diferença significativa de tal grandeza com a adição de Sn. No entanto, as amostras com Sn apresentaram maiores desvios-padrão, o que está de acordo com as visualizações de morfologias mais heterogêneas para tais amostras (figura 43).

A curva da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção é comparada à curva encontrada na literatura para liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ amorfa (CHEN et al., 2010) na figura 57. É importante ressaltar que o método de fabricação da liga amorfa não está descrito no artigo e a ponta utilizada no ensaio foi diferente da ponta referida no artigo. Para o artigo, Vickers 150nm de raio e para o ensaio Berkovich 20nm de raio. Mesmo nesta condição diferenciada, as curvas são muito semelhantes, o que sugere que o refino da microestrutura após a moldagem por sucção para esta amostra resultou em nanodureza média no carregamento máximo muito similar à liga amorfa e não foi muito diferente do resultado obtido com os ensaios da liga bruta de fusão. Assim, os resultados indicam que a nanodureza não foi muito sensível ao refino da microestrutura.

Tabela 3- Resultados dos testes de Nanoindentação.

Amostra	Nanodureza média no carregamento máximo (GPa)	Desvio padrão (GPa)	Número de indentações contabilizadas
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$	7,896	0,455	22
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após MS	6,677	0,177	16
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	7,216	0,731	16
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após MS	7,701	0,517	15
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$	8,421	0,574	18
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após MS	8,338	0,470	20

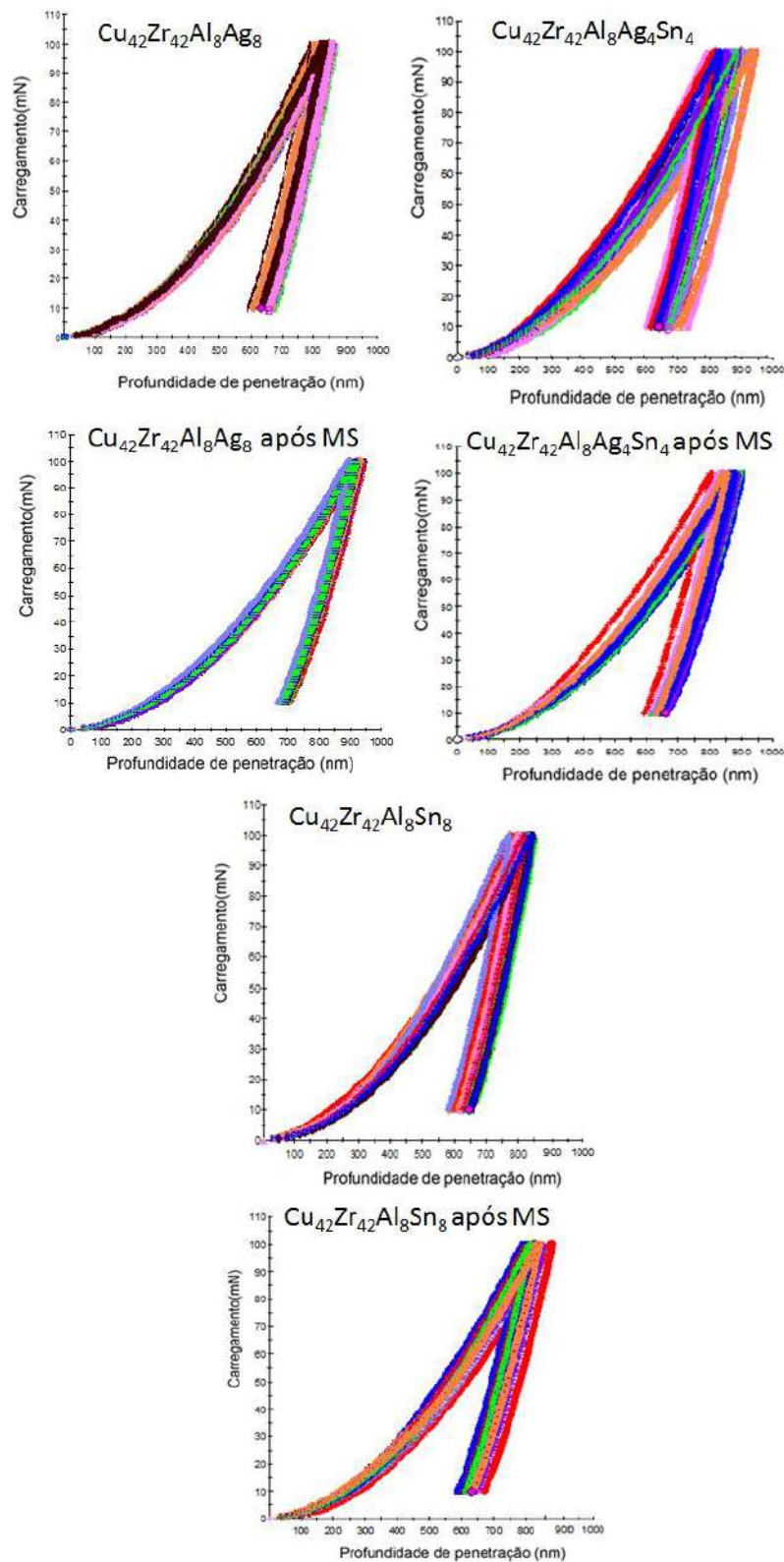


Figura 56-Sobreposições das curvas de nanoindentação.Cada cor representa um ciclo de carregamento e descarregamento. O menor desvio padrão encontrado foi para amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção, no entanto os valores de nanodureza não foram muito sensíveis ao refino da microestrutura.

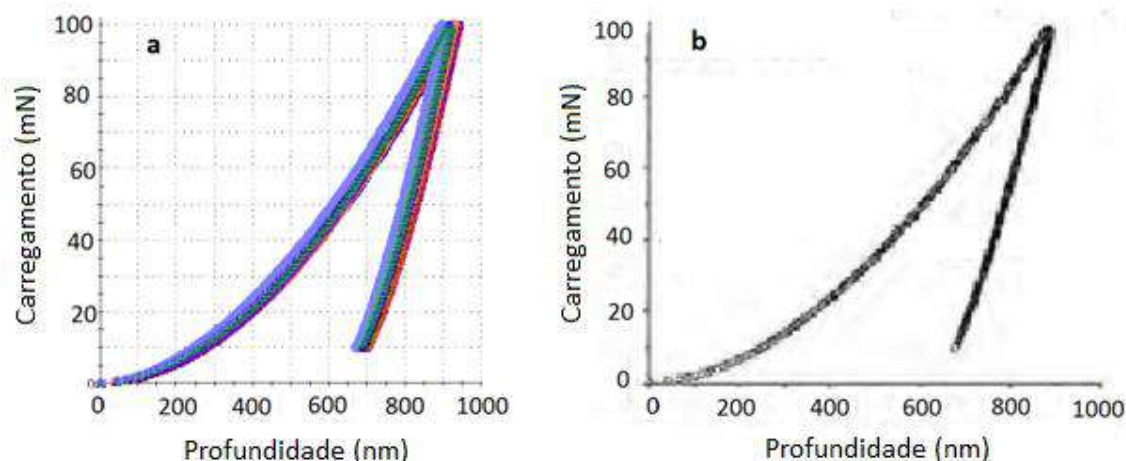


Figura 57-Comparação entre as curvas obtidas experimentalmente da liga $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção (em a) e curva encontrada na literatura para a liga amorfa de mesma composição (em b). É possível notar a semelhança das curvas, com carregamento máximo atingindo valores de profundidade maiores do que 800nm. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições do artigo, com exceção da ponta do indentador. Para o artigo, Vickers 150nm de raio e para o ensaio Berkovich 20nm de raio. Adaptado de (CHEN et al., 2010).

4.6 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização obtidas estão nas figuras 58-60. Os ensaios com a amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção geraram muitos dados espúrios, principalmente em torno do potencial de circuito aberto (OCP). Após três ensaios com cortes diferentes do mesmo tarugo desta amostra, o melhor resultado obtido possui muito ruído e está na figura 58. Assim, não foi possível extrair dados numéricos dos ensaios de polarização desta amostra, a não ser a corrente de passivação média entre 0,5V e 1,5V de potencial aplicado. Os outros ensaios geraram curvas com menos ruído onde o OCP é bem definido.

A estimativa de potencial de corrosão será avaliada de acordo com OCP, dado que neste trabalho não foi realizado ajuste numérico da equação de Tafel e a medida de OCP foi tomada após 30 minutos de imersão do eletrodo de trabalho na solução, tempo em que houve estabilização do valor.

Os dados de OCP foram tomados no encontro das curvas anódicas e catódicas. Os dados de potencial de passivação foram tomados quando na curva anódica o aumento de potencial gera decréscimo de corrente seguido de sua estabilização em faixa

de potencial considerável. Assim, o primeiro decréscimo de corrente com aumento de potencial sofrido pela amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ em (-0,015V) não foi considerado. Os resultados numéricos estão na Tabela 4.

Tabela 4- Resultados dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.

Amostra	OCP - ECS (V)	$I_{\text{corr}}(\text{A}/\text{m}^2)$	Potencial de Passivação - ECS (V)	Corrente de Passivação (A/m^2)
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$	-0,28	0,43	0,31	0,86
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após MS	-	-	-	0,14
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$	-0,26	0,30	0,08	1,22
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após MS	-0,22	0,19	0,04	2,57
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$	-0,21	0,02	0,03	0,64
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após MS	-0,14	0,01	-0,01	0,14

De modo geral, a adição de Sn e o processo de moldagem por sucção levaram à de OCP mais positivos e diminuição do potencial de passivação, o que é comumente associado a aumento de resistência à corrosão.

Outra análise a ser feita é o comportamento da corrente no começo da curva anódica, o crescimento da corrente no começo da curva anódica (em faixa de potencial crescente a partir do OCP) pode estar associado à dissolução do material na solução. As amostras submetidas à moldagem por sucção apresentaram picos de corrente nas curvas anódicas menores do que as ligas brutas de fusão. No entanto, as correntes de passivação das amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ e $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após moldagem por sucção foram as maiores registradas, o que sugere maior susceptibilidade à corrosão de tais materiais. O valor obtido da corrente de passivação da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após moldagem por sucção foi maior do que a amostra de mesma composição bruta de fusão, o que pode levar à menor resistência à corrosão da amostra de microestrutura refinada.

Foram encontrados resultados na literatura para a curva de polarização da liga amorfa $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$. A curva do artigo que reporta o experimento realizado com concentração de H_2SO_4 0.5N com eletrodo de referência de calomelano saturado

(ZHANG *et al.*, 2009) está na figura 61. Nota-se que o comportamento geral da curva do artigo aproxima-se muito da curva obtida para a amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão.

Outro resultado encontrado na literatura para a liga amorfa $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ está presente na figura 62, tais ensaios foram realizados em H_2SO_4 1N (ZHANG *et al.*, 2008). São apresentadas as curvas de polarização de latão e aço SUS316L. É possível notar que no início da polarização anódica as curvas de latão e SUS316L sobem muito, o que não ocorre na liga amorfa. Segundo os autores, tal comportamento associado à menor corrente de passivação, sugere que a liga amorfa possui maior resistência à corrosão do que os outros materiais. Ainda que a liga do artigo possua Ag ao invés de Sn, o comportamento de sua curva assemelha-se à da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após moldagem por sucção.

Sobre tais resultados, conclui-se que a amostra que apresentou os menores valores de corrente de corrosão, potencial de passivação, corrente de passivação e OCP mais positivo foi a amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após moldagem por sucção. Esta amostra inclusive apresentou o menor pico de corrente no começo da curva anódica, o que sugere que possui a maior resistência à corrosão do sistema avaliado. Não foi possível chegar à relação direta entre a adição de Sn e o processo de moldagem por sucção e seus efeitos na resistência à corrosão considerando todo o conjunto avaliado. Foi possível verificar a que o processo de moldagem por sucção diminui consideravelmente o pico de corrente no começo da polarização anódica, sugerindo maior resistência à corrosão após refino de microestrutura. No entanto, os resultados de corrente de passivação das amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ não corroboram para tal. Assim, os resultados obtidos não foram suficientes para inferir com propriedade sobre o efeito do refino de microestrutura na resistência à corrosão.

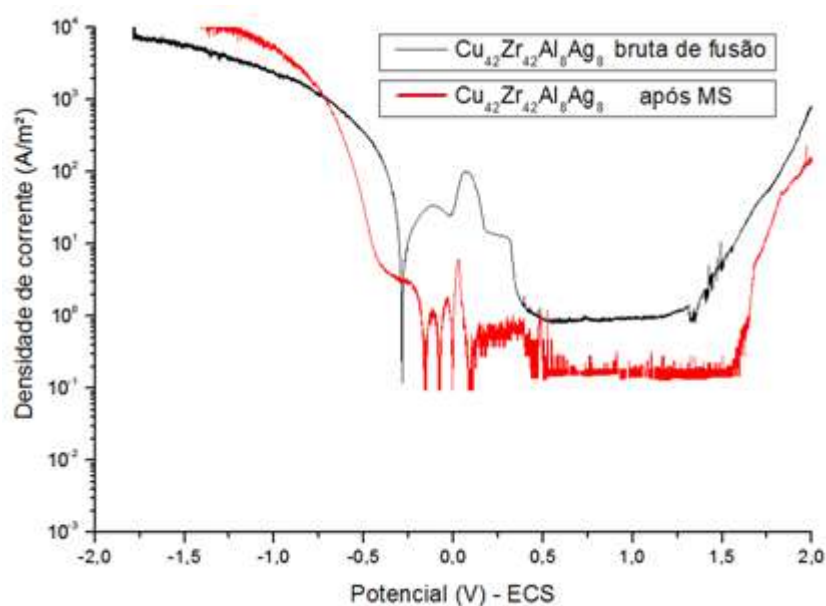


Figura 58-Curvas de Polarização obtidas para as amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, bruta de fusão e após moldagem por sucção. É possível notar a diminuição do pico de corrente no começo da polarização anódica após o processo de moldagem por sucção, o que sugere menor dissolução em meio ácido da microestrutura refinada.

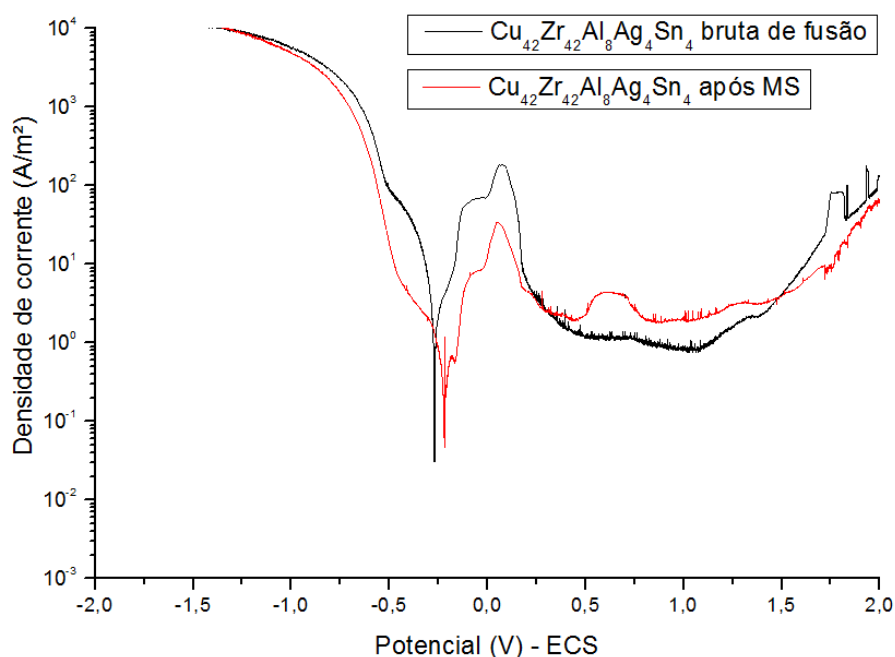


Figura 59-Curvas de Polarização obtidas para as amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$, bruta de fusão e após moldagem por sucção. Novamente é possível notar a diminuição do pico de corrente no começo da polarização anódica após moldagem por sucção. No entanto, o aumento da corrente de passivação após o resfriamento rápido pode indicar menor resistência à corrosão da amostra de microestrutura refinada.

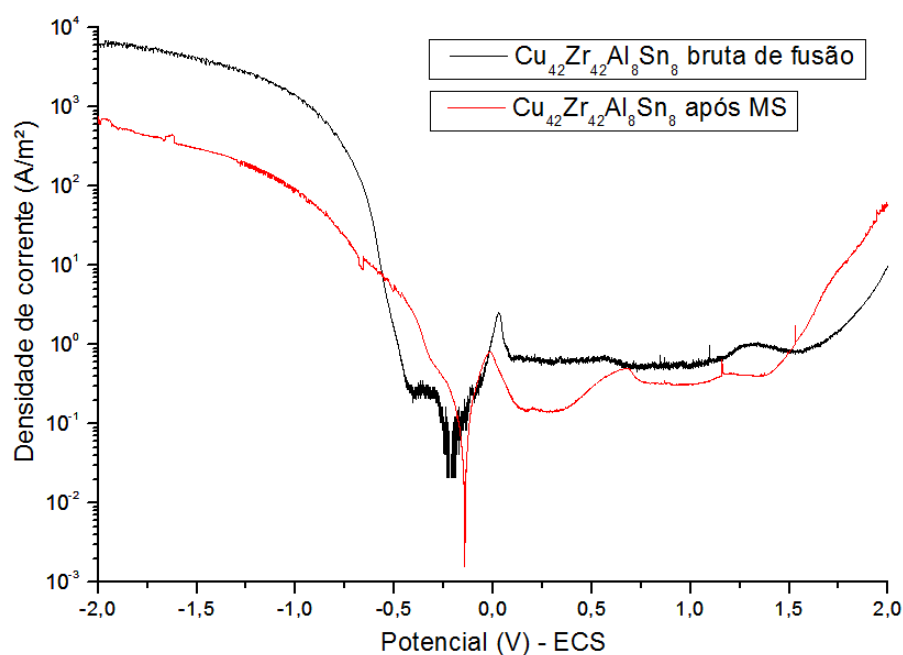


Figura 60- Curvas de polarização obtidas para as amostras de composição $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$, bruta de fusão e após moldagem por sucção. O pequeno pico de corrente no início de polarização anódica e os baixos valores entre os quais oscila a corrente de passivação da amostra submetida ao resfriamento rápido sugerem a maior resistência à corrosão do sistema avaliado.

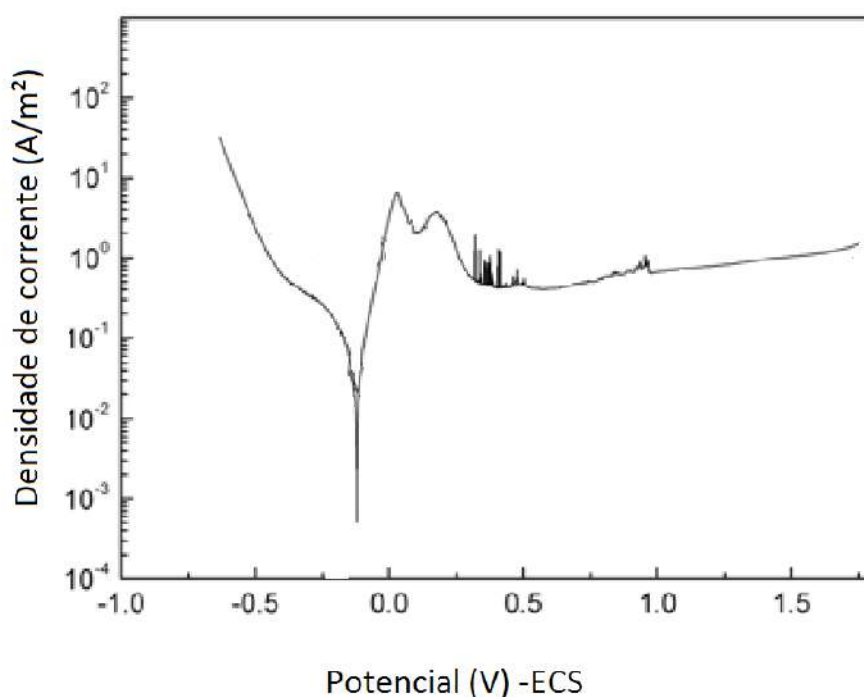


Figura 61- Curva de polarização obtida para liga amorfa $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ em H_2SO_4 0,5N, Esta curva tem comportamento semelhante ao da curva da amostra bruta de fusão de mesma composição. Adaptado de (ZHANG; LU; SHEK, 2009).

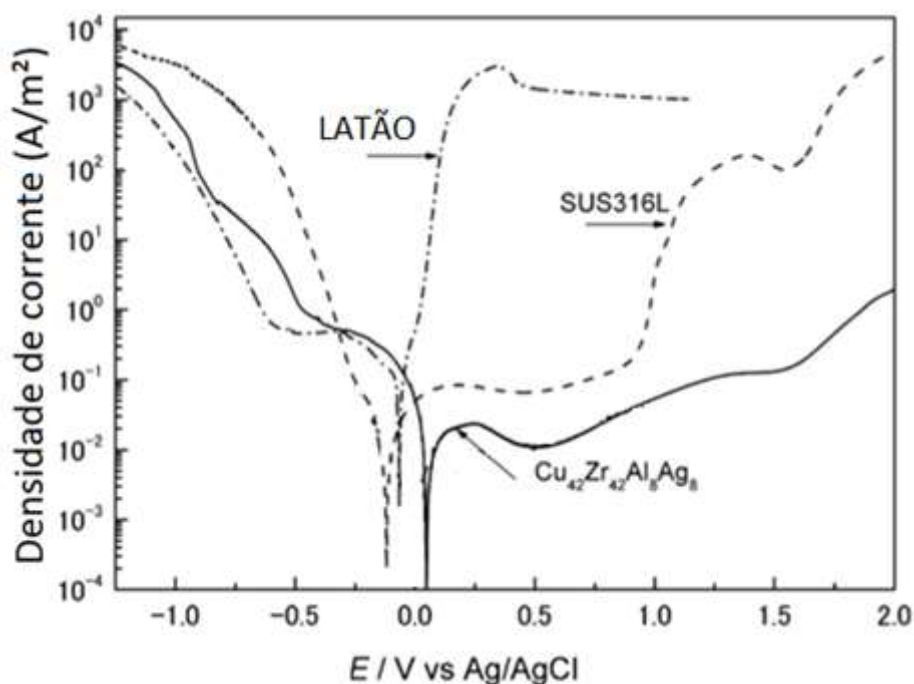


Figura 62-Curva de Polarização da liga amorfa $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ em $\text{H}_2\text{SO}_4 1,0\text{N}$ e sua comparação com curvas de latão e aço SUS316. O sutil aumento da corrente no começo da polarização anódica sugere menor dissolução da liga amorfa em solução e maior resistência à corrosão do que os outros materiais avaliados. Adaptado de (ZHANG et al., 2008).

4.7 Espectrometria de dessorção térmica

Sobre os experimentos de Espectrometria de dessorção térmica, é notável que todas as amostras apresentaram dois regimes diferenciados de liberação de H_2 : o primeiro entre 100°C e 350°C e o segundo entre 450°C e 650°C (figuras 63-65). Na maioria dos casos os picos associados ao segundo regime apresentaram intensidades ordens de grandeza maiores do que os picos associados ao primeiro regime.

O primeiro regime de liberação de Hidrogênio, por ocorrer entre 100°C e 350°C está associado à liberação do elemento de sítios intersticiais. Já o segundo regime de liberação, por ocorrer majoritariamente acima de 400°C , está possivelmente associado à liberação do hidrogênio de fases ZrH_2 .

Devido ao fato de a quantidade de H_2 liberada depender de fatores que não foram controlados na realização dos experimentos como: acabamento superficial da amostra (lixamento até a lixa de determinada granulometria) e tempo entre a

hidrogenação e realização da dessorção térmica, a intensidade dos sinais de H_2 não será levada em consideração na discussão dos resultados, sendo apenas comentada.

É possível perceber que a amostra $Cu_{42}Zr_{42}Al_8Ag_8$ após moldagem por sucção liberou Hidrogênio de sítios intersticiais em temperatura consideravelmente menor do que a liga bruta de fusão de mesma composição (figura 63). No entanto, a amostra $Cu_{42}Zr_{42}Al_8Ag_4Sn_4$ após moldagem por sucção apresentou liberação de hidrogênio de sítios intersticiais em maior temperatura do que a amostra bruta de fusão de mesma composição (figura 64). A amostra $Cu_{42}Zr_{42}Al_8Sn_8$ após moldagem por sucção não apresentou diferença significativa no começo do pico de liberação de Hidrogênio intersticial (figura 65).

Ainda sobre a liberação de H_2 de sítios intersticiais, as amostras de mesma composição apresentam padrões similares em suas curvas. Assim, as curvas de $Cu_{42}Zr_{42}Al_8Ag_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção apresentam vários picos de $100^{\circ}C-300^{\circ}C$ (figura 63), sugerindo que existem sítios intersticiais de diversas afinidades diferentes com o hidrogênio, tanto na liga microcristalina como após o processo de resfriamento rápido. Já no caso das amostras de composição $Cu_{42}Zr_{42}Al_8Ag_4Sn_4$ (figura 63), os picos em questão são muito estreitos, sugerindo que os sítios intersticiais em que os átomos de hidrogênio se localizam possuem aproximadamente a mesma afinidade com tal elemento. Os picos únicos e alargados das amostras de composição $Cu_{42}Zr_{42}Al_8Sn_8$ sugerem sítios intersticiais com uma faixa de afinidades pelo hidrogênio (figura 64). É importante notar que o processo de moldagem por sucção não alterou a forma destas curvas, enquanto a adição de Sn modificou-as. Assim, neste estudo, a existência de sítios intersticiais de afinidades muito próximas ou consideravelmente diferenciadas foi um fator decorrente da composição, enquanto o aumento ou diminuição de tais afinidades decorreu do refino da microestrutura para dois dos três casos avaliados.

Quanto ao segundo regime da liberação de hidrogênio, a presença de picos alargados e duplos picos no segundo regime de liberação sugere a formação de hidretos com diferentes estabilidades térmicas. É possível notar que nos três casos avaliados o processo de moldagem por sucção levou ao deslocamento dos picos de liberação de hidrogênio de fases ZrH_2 para temperaturas mais elevadas, sugerindo que o resfriamento rápido aumentou a energia de ligação do hidrogênio em fases ZrH_2 .

Foram encontrados resultados similares na literatura. A dessorção de hidrogênio da liga amorfa $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ também pode ser dividida em dois regimes (figura 67). O primeiro regime (em baixas temperaturas) é associado à liberação de hidrogênio de sítios intersticiais. Os picos entre 700K e 900K são associados à liberação de Hidrogênio de fases ZrH_2 (ISMAIL *et al.*, 2000).

Em experimentos de Espectrometria de dessorção térmica em ligas de Zr-1Nb (SILVA, 2009) foram verificados picos de 400°C a 600°C, associados à liberação de Hidrogênio de fase ZrH_2 .

Assim, é possível concluir que o efeito da moldagem por sucção na afinidade de sítios intersticiais com hidrogênio não apresentou comportamento constante e ora resultou em aumento de afinidade, ora em diminuição de afinidade. O processo de moldagem por sucção levou ao deslocamento dos picos possivelmente associados à liberação de hidrogênio por formação de hidretos em direção à maiores temperaturas, sugerindo que o resfriamento rápido aumentou a energia de ligação do hidrogênio em fases ZrH_2 .

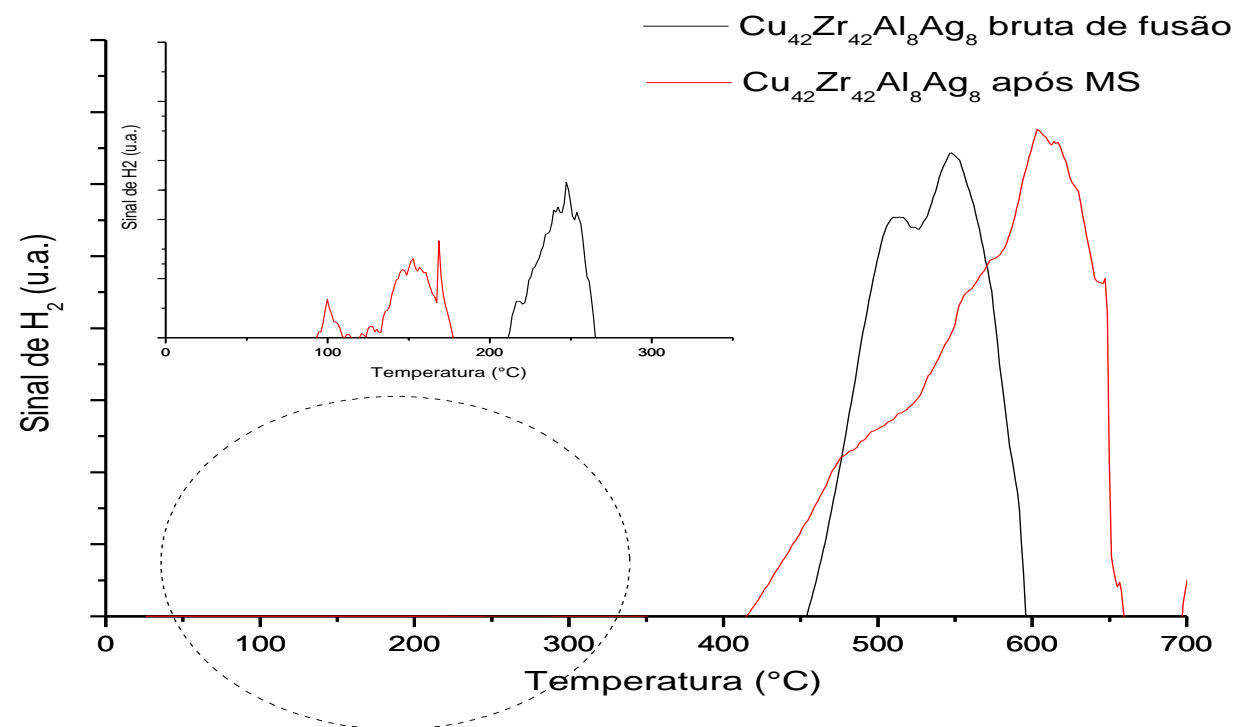


Figura 63-Curva de espectrometria de dessorção térmica das amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção. São verificados dois regimes de liberação de hidrogênio. Devido à diferença de ordens de grandeza dos dois regimes, o primeiro regime foi colocado em “insert” no gráfico. O círculo pontilhado representa a região do “insert”. O deslocamento do pico do segundo regime para direita após o processo de moldagem por sucção sugere que o refino de microestrutura aumentou a energia de ligação do Hidrogênio em fases ZrH_2 .

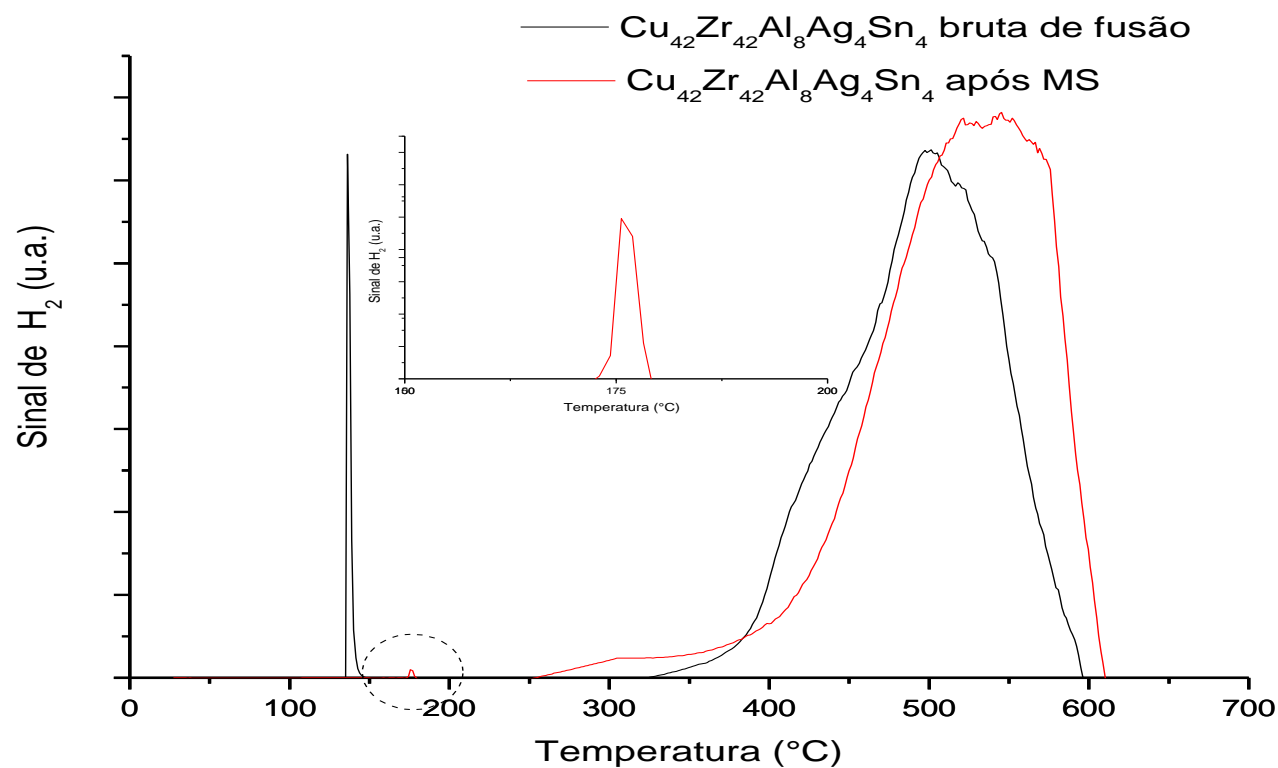


Figura 64- Curva de espectrometria de dessorção térmica das amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ bruta de fusão e após moldagem por sucção. Novamente são verificados dois regimes de liberação de hidrogênio. É possível notar a liberação de hidrogênio intersticial é marcado por pico intenso e estreito nas duas amostras, sugerindo que os sítios intersticiais possuem valores de energias de ligação com o hidrogênio muito próximos. Novamente nota-se deslocamento para maiores temperaturas do pico associado à liberação de Hidrogênio de fases ZrH_2 após moldagem por sucção.

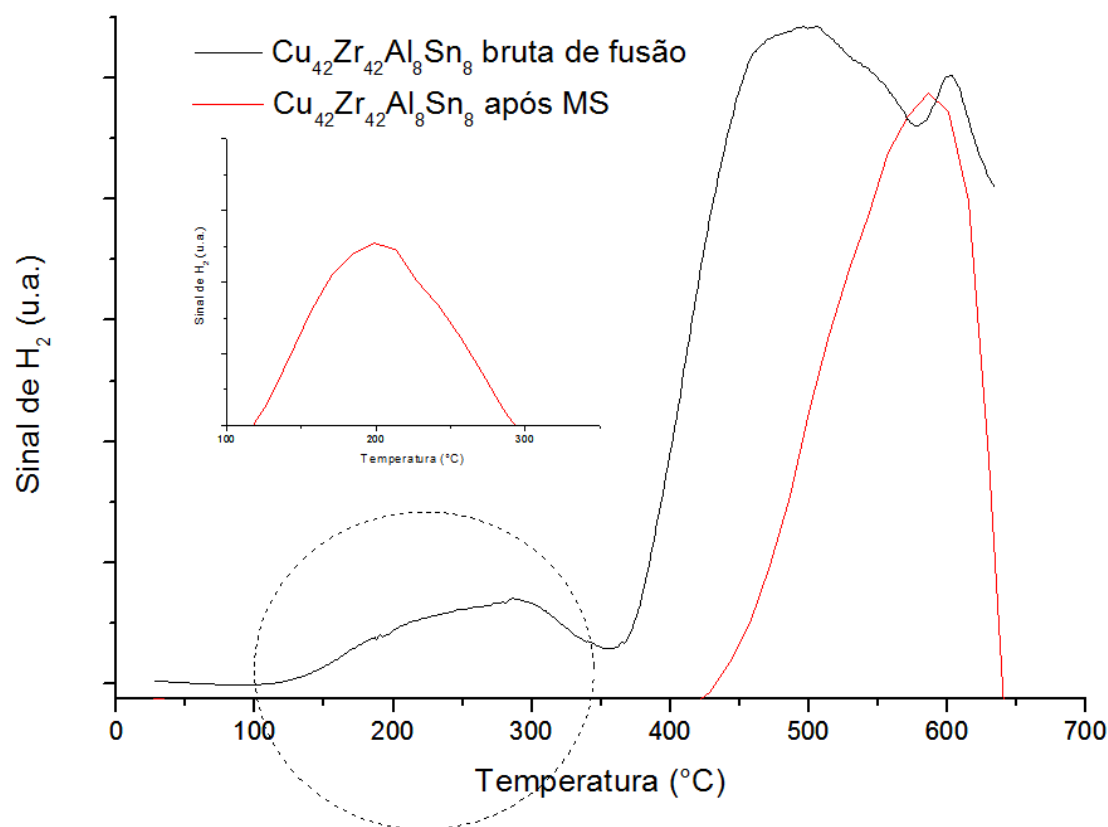


Figura 65- Curva de espectrometria de dessorção térmica das amostras $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ bruta de fusão e após moldagem por sucção. Novamente são verificados dois regimes de liberação de hidrogênio. É possível notar a liberação de Hidrogênio intersticial é marcado por pico largo nas duas amostras, sugerindo que os sítios intersticiais possuem diferentes valores de energias de ligação com o hidrogênio. Novamente nota-se deslocamento para maiores temperaturas do pico associado à liberação de Hidrogênio de fases ZrH_2 após moldagem por sucção.

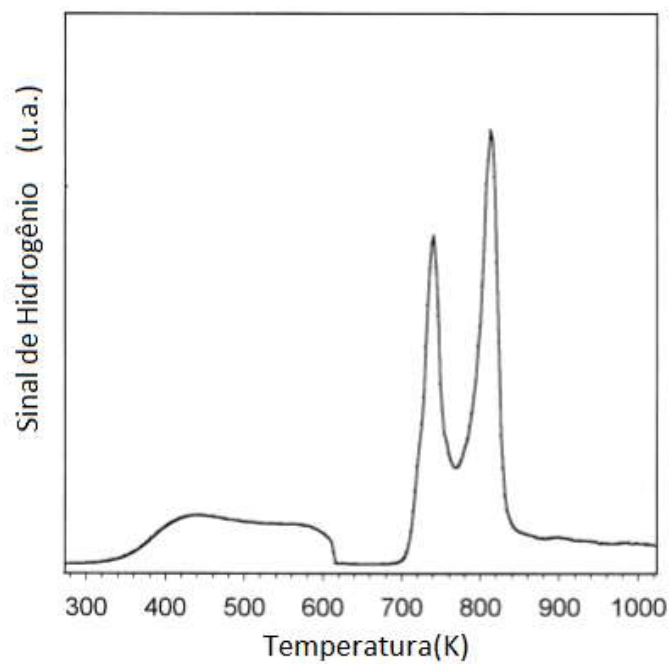


Figura 66- Curva de espectrometria de dessorção térmica da liga amorfa $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. Esta curva também pode ser dividida em dois regimes de liberação de hidrogênio, o primeiro entre 400K e 600K e o segundo entre 700K e 850K. Os autores associam o primeiro regime à liberação de hidrogênio de sítios intersticiais e o segundo regime à liberação de hidrogênio de fases ZrH_2 . Adaptado de (ISMAIL et al., 2000).

5- CONCLUSÕES

As simulações dos diagramas de fase (curvas de resfriamento) apontaram com sucesso para composições com capacidade de formação de estado vítreo. Como verificado a partir de experimentos de DRX e MEV, o processo de moldagem por sucção promoveu o refino da microestrutura, ainda que não tenha sido possível obter amostras amorfas. Os resultados indicam a existência de fases nanocristalinas dispersas em fase amorfa.

As imagens obtidas por MEV-FEG permitiram a visualização de fases com dimensões de aproximadamente 50nm na amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida à moldagem por sucção. A adição de Sn alterou completamente a microestrutura das ligas (página 61).

Picos exotérmicos largos observados em aquecimento durante o experimento de DSC e resultado de DRX, sugerem que o processo de cristalização a partir de fase amorfa de amostras submetidas à moldagem por sucção é dado em larga faixa de temperatura.

Os resultados de nanoindentação mostram que o processo de moldagem por sucção altera pouco a nanodureza média no carregamento máximo, se considerados os desvios-padrão. Não foi observada diferença significativa de nanodureza média no carregamento máximo com a adição de Sn. Todavia, as amostras com Sn apresentaram maiores desvios-padrão, o que está de acordo com as visualizações de morfologias mais heterogêneas para tais amostras.

As curvas de polarização potenciodinâmica mostram que o processo de moldagem por sucção leva à diminuição do pico de corrente em início de polarização anódica, o que pode levar à menor degradação de material em solução ácida. No entanto, valores de corrente de corrosão, potencial de passivação, corrente de passivação e OCP não são suficientes para inferir sobre os efeitos do processo de moldagem por sucção na resistência à corrosão. Para tal, são sugeridos ensaios de perda de massa.

A espectrometria de dessorção térmica revela dois regimes de liberação de hidrogênio em todas as amostras, um possivelmente associado à liberação de hidrogênio de sítios intersticiais e outro associado fase ZrH_2 . Foram observados os deslocamentos dos picos acima de 400°C em direção às temperaturas mais elevadas, sugerindo que o refino da microestrutura aumentou a energia de ligação do hidrogênio em fases ZrH_2 . As formas das curvas de liberação de hidrogênio intersticial são fortemente dependentes da composição e a adição de Sn alterou-as drasticamente.

Portanto, foi possível obter material composto por fases nanocristalinas e amorfa a partir de resfriamento rápido de composição com elevada capacidade de formação de estado vítreo. O refino de microestrutura promoveu diminuição de pico de corrente em começo de polarização anódica sugerindo maior resistência à corrosão e aumentou a energia de ligação de hidrogênio em fases ZrH_2 , porém não promoveu diferença considerável em nanodureza.

6- SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS

Futuramente a microscopia eletrônica de transmissão será utilizada para visualizar os contornos de grão e definir com precisão o tamanho de grão das amostras submetidas ao processo de moldagem por sucção.

Ensaio de perda de massa poderiam ser utilizados para corroborar com os resultados de polarização potenciodinâmica sobre efeitos do refino de microestrutura na resistência à corrosão das amostras.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIMADADE, H., AHMADI, M., ALIOFKHAZRA, M., *et al.* "Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy", **Materials and Design**, v. 30, n. 4, pp. 1356–1361 , 2009.

AMIYA, K., INOUE, A. "Preparation of Bulk Glassy $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$ Alloy of 12 mm in Diameter by Water Quenching", **Materials Transactions**, v. 42, n. 3, pp. 543 - 545 , 2001.

BAER, D. R., ENGELHARD, M. H. , JOHNSON, G., E. *et al.* "Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities", **Journal of vacuum science & technology**, v. 31, n. 5, pp-31 , 2013.

BRAVO, J. , ZHAI, L., WU, Z., *et al.* "Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles". **Langmuir**, v. 23, n. 13, pp. 7293–7298 , 2007.

CAHN, R.W., "Glasses and Amorphous Materials", In: Zarzicki, J., **Metallic Glasses**, pp.493–548, vol.9, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Weinheim, Germany, 1991.

CALLISTER, W. D. Jr; RETHWISCH, D. G., **Material Science And Engineering, an Introduction**, 8. ed, USA , John Wiley & Sons, 2007.

CAMPBELL, F. C., **Phase diagrams: understanding the basics**. In: INTERNATIONAL ASM , 2012.

CHAU, R., DATTA, S., DOCZY, M., *et al.* "Benchmarking nanotechnology for high-performance and low-power logic transistor applications", **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 4, n. 2, pP. 153–158 , 2005.

CHEN, H., ROCO, M. C., LI, X., "Trends in nanotechnology patents", **Nature Nanotechnology**, v.3, n.3, pp.123-125, 2008.

CHEN, K. W., JIAN, S. R., WEI, P. J., *et al.* "The study of loading rate effect of a Cu-based bulk metallic glass during nanoindentation". **Journal of Alloys and Compounds** v. 504, n. 1, p. S69–S73 , 2010.

CHENG, C., SU, W., TUAN, Y., *et al.* **Electrolytic hydrogenation techniqui: new approach for the modification of Ti-film mechanical properties and MEMS applications**, China, 2011.

DA SILVA, L. S., DE MENEZES, M. S. A., FERREIRA, A. P. "Nanotecnologia no Brasil: Desenvolvimento, potencialidades e reflexões para o meio ambiente e a saúde humana", **Química Nova**, v. 36, n. 2, pp. 348–353 , 2013.

DOS SANTOS, D.R., DOS SANTOS, D.S., "Crystallization kinetics of Fe-B based amorphous alloys studied in-situ using X-rays diffraction and differential scanning calorimetry" **Materials Research**, v. 4, n. 1, pP. 47–51 , 2001.

EGAMI, T. , "Nano-glass mechanism of bulk metallic glass formation". **Materials Transactions**, v. 43, n. 3, pp. 510–517 , 2002.

FAROKHZAD, O. C., LANGER, R. "Impact of nanotechnology on drug delivery" **ACS Nano**, v. 3, n. 1, pp. 16–20 , 2009.

GENTIL, V., **Corrosão**, 3ª ed, Rio de Janeiro, LTC, 1970.

GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D. E., ECHLIN, P., *et al.*, **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**, 2ª ed, Nova Iorque, Springer Science & Business Media, 2012.

GUO, F. Q., POON, S. J., SHIFLET, G. J. "CaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability". **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 1, pp. 37–39 , 2004.

HELLSTERN, E., FECHT, H. J., FU, Z., *et al.* "Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu". **Journal of Applied Physics** v. 65, n. 1, pP. 305–310 , 1989.

HÖHNE, G. W. H., HEMMINGER, W., FLAMMERSHEIM, H.J., "Theoretical Fundamentals of Differential Scanning Calorimeters." **Differential Scanning Calorimetry**. 1ª ed., Springer Berlin Heidelberg, pp.21-40. 1996.

HORITA, Z., SMITH, D. J., FURKAWA, M., *et al.* "An investigation of grain boundaries in submicrometer-grained Al-Mg solid solution alloys using high-resolution electron microscopy", **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 8, pP. 1880–1890 , 1996.

INOUE, A., NAKAZATO, K., KAWAMURA, Y., *et al.* " Effect of Cu Addition on the Structure and Mechanical-Properties of Al-Ni-M (M-Equivalent-To-Ce or Nd) Amorphous-Alloys Containing Nanoscale Fcc-Al Particles", **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v.179, pp. 654–658 , 1994.

INOUE, A.; ZHANG, W. "Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr-Al Bulk Glassy Alloys". **Materials Transactions**, v. 43, n. 11, pp. 2921–2925 , 2002.

ISMAIL, N., UHLEMANN, M., GEBERT, A., *et al.* "Hydrogenation and its effect on the crystallisation behaviour of Zr 55 Cu 30 Al 10 Ni 5 metallic glass", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 298, pp. 146–152 , 2000.

JIA, P., GUO, H., LI, Y. *et al.* "A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility", **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, pp. 2165–2168 , 2006.

KONSTA-GDOUTOS, M. S., METAXA, Z. S., SHAH, S. P., "Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials" **Cement and Concrete Research** v. 40, n. 7, pp. 1052–1059 , 2010.

KRSTIC, V., ERB, U., PALUMBO, G., "Effect of porosity on Young's modulus of nanocrystalline materials", **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 29, n. 11, pp. 1501–1504 , 1993.

KUNG, H. H.; KUNG, M. C., "Nanotechnology: Applications and potentials for heterogeneous catalysis" **Catalysis Today** v. 97, n. 4 pp. 219–224 , 2004.

LIEBERMANN, H., "Ribbon-Substrate adhesion dynamics in chill block melt-spinning processes", **Metallurgical Transactions B**, v.15, n.1, pp.155-161,1984.

LIMA, L. I. L., **Metodologia Para Avaliação Da Corrosão Da Zona Termicamente Afetada De Aço Da Zona Termicamente Afetada De Aço Inoxidável Ferrítico AISI 439 Soldado**, MSc, Universidade Federal De Minas Gerais, Minas Gerais, 2007.

LIU, X. D., DING, B. Z., HU, Z.Q., *et al.* "Properties of Nanocrystalline Fe-Cu-Si-B Alloys Generated by Crystallization of the Amorphous Alloy" **Physica B**, v. 192, n. 4, pp. 345–350 , 1993.

LIU, Y., BLANDIN, J. J., SUERY, M., *et al.* "Effect of cooling rate on the microstructure and microhardness of the CuZrAgAl alloy", **Materials Characterization**, v. 70, pp. 8–13 , 2012.

LOUZGUINE-LUZGIN, D. V., XIE, G., ZHANG, W., *et al.* "Influence of Al and Ag on the Devitrification Behavior of a Cu-Zr Glassy Alloy", **Materials Transactions**, v. 48, n. 8, pp. 2128–2132 , 2007.

MASSALSKI, T. B., SCOTT, W. W., FLEMING, M. A., *et al.* **Binary Alloy Phase Diagrams**. ed. 2, ASM International, 1990.

NASTASI, M.; PARKIN, D. M.; GLEITER, H. **Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials having Ultra-Fine Microstructures**. ed. 1, Porto

Novo, Portugal, Springer, 1994.

NISHIYAMA, N., TAKENAKA, K., INOUE, A. "Pd₃₀ Pt_{17.5} Cu_{32.5} P₂₀ alloy with low critical cooling rate of 0.067 K/s", **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 12, pp. 2004-2007, 2006.

NISHIYAMA, N., INOUE, A., "Direct Comparison between Critical Cooling Rate and Some Quantitative Parameters for Evaluation of Glass-Forming Ability in Pd – Cu – Ni – P Alloys", **Applied Physics Letters**, v. 43, n. 8 , pp.1913-1917, 2002.

OLIVER, W.C., PHARR, G.M,"Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology",**Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3–20 , 2004.

OSMOLA, D.,RENAUD, E., ERB, U., *et al.*"Synthesis of nanocrystalline Co-W alloys"**Materials Research Society Symposium Proceedings**, v.286, pp.191-196,1993

PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., SHERIF, M, Y.,**Phase Transformations in Metal and Alloys**, ed. 2, Springer, 2009.

REIMER, L., "Scanning Electron Microscopy", **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**, ed.9, v.45, pp.1-30 , 1998.

SANT'ANNA, L. D. S., ALENCAR, M. S. D. M., FERREIRA, P.A., "Patenteamento em nanotecnologia no Brasil: desenvolvimento, potencialidades e reflexões para o meio ambiente e a saúde humana." **Química Nova** , v.36, n.2, pp.348-353, 2013.

SCHUMACHER S., BIRRINGER, R., STRAUß,R., *et al* "Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K"**Acta Metallurgica** v. 37, n. 9, pp. 2485–2488 , 1989.

SHAO, H., XIN,G.,ZHENG,J., *et al.*"Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage"**Nano Energy** v. 1, n. 4, pp. 590–601 , 2012.

SHEN, J., CHEN, Q., SUN,J., *et al.*"Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY", **Applied Physic Letters**, v. 86, n. 151907,pp. 1–4 , 2005.

SHEN, T.D., KOCH, C.C., TSUI, T.Y.*et al.*"On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu–Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying"**Journal of Materials Research**,v. 10, n. 11, pp. 2892–2896 , 1995.

SHENG, L., ZHANG, W., GUO, J., *et al.* "Microstructure and mechanical properties of Hf and Ho doped NiAl-Cr(Mo) near eutectic alloy prepared by suction casting" **Materials Characterization** v. 60, n. 11, Pp. 1311–1316 , 2009.

SILVA, K. R. F. D. **Interação do Hidrogênio com a Microestrutura de Ligas de Zircônio Usadas em Reatores Nucleares: Estudo das Propriedades Mecânicas e Difusão**, DSc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SIMÕES, S., CALINAS, R., VIEIRA, M.T., *et al.* "In situ TEM study of grain growth in nanocrystalline copper thin films." , **Nanotechnology**, v. 21, n. 14, p. 145701 , 2010.

SOYEZ, G., EASTMAN, J., THOMPSON, L., *et al.* "Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition" **Applied Physics Letters** v. 77, n. 8, pp. 1155–1157 , 2000.

SURYANARAYANA, C., KOCH, C.C., "Nanocrystalline materials – Current research and future directions" , **Hyperfine Interactions** v. 130, n. 1–4, pp. 5–44 , 2000.

SURYANARAYANA, C; INOUE, A., **Bulk metallic glasses**, ed. 1, Boca Raton, ACR Press, 2010.

EGAMI, T., WASEDA, Y., " Atomic Size effect on the Glass Forming Ability of Metallic Alloys." **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 64, pp. 113-114 , 1983.

TAN, H., ZHANG, Y., MA, D., *et al.* "Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La-Al-(Cu,Ni) pseudo ternary system" **Acta Materialia** v. 51, n. 15, pp. 4551–4561 , 2003.

TKATCH, V. I., LIMANOVSKII, A. I., DENISENKO, S., *et al.* "The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling.", **Material Science and Engineering**, v. 323, pp. 91–96 , 2002.

TURNBULL, D. , "Under what conditions can a glass be formed?", **Contemporary Physics**, v. 10, n. 5, pp. 473–488 , 1969.

VILLARS, P., CALVERT, L. D., PEARSON, W. B., **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**, desk edition, Cleveland, American Society for Metals, 1985.

WAITZ, T.; KAZYKHANOV, V.; KARNTHALER, H. P., "Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM", **Acta Materialia** v. 52, n. 1, pp. 137–147 , 2004.

WALL, J.J., FAN,C., LIAW, P. K., *et al.*"A combined drop / suction-casting machine for the manufacture of bulk-metallic-glass materials" **Review of Scientific Instruments**, v.77, n. 3, pp. 33902, 2006.

WANG, Z. M., CHANG, X. C., HOU, W.*et al.*" Selective dissolution sensitive to minor alloying in CuZr-based metallic glasses"**Corrosion Science** v. 76, pp. 465–473 , 2013.

WOLF, D., YIP, S., **Materials interfaces: Atomic-level structure and properties**, Chapman and Hall, London, 1992.

XIA, L., DING, D., SHAN, S.T., *et al.*"The glass forming ability of Cu-rich Cu–Hf binary alloys"**Journal of Physics: Condensed Matter** v. 18, n. 15, pp. 3543–3548 , 2006.

ZALUSKA, Z., STRÖM-OLSEN, J. L.," Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage",**Journal of Alloys and Compounds** v. 288, n. 1–2, pp. 217–225 , 1999.

ZHANG, J. L., LU, J. X., SHEK, C. H.,"Abrasive and corrosive behaviors of Cu–Zr–Al–Ag–Nb bulk metallic glasses",**Journal of Physics: Conference Series**, v. 144, p. 12034 , 2009.

ZHANG, W. ZHANG, Q., CHUNLING, Q.,*et al.* "Synthesis and properties of Cu–Zr–Ag–Al glassy alloys with high glass-forming ability",**Materials Science and Engineering: B**, v. 148, n. 1–3, pp. 92–96 , 2008.

ZHOU, X., XU, W., GUOKUN, L.,*et al.*" Size-Dependent Catalytic Activity and Dynamics of Gold Nanoparticles at the Single-Molecule Level", **Journal of the American Chemical Society**, v.132, n. 11, pp. 138–146 , 2010.

8- ANEXOS

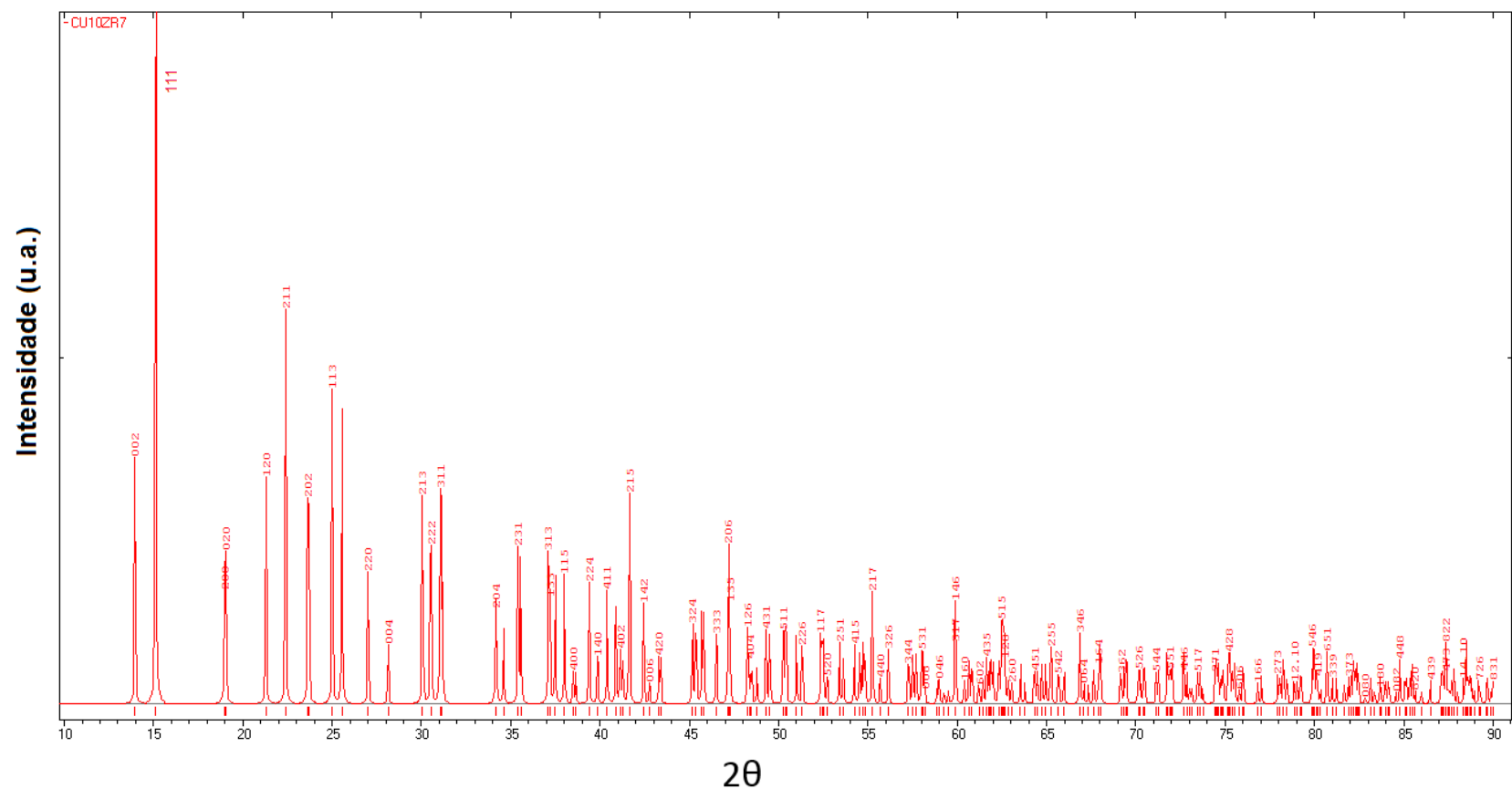


Figura 67 -Anexo – Difratoograma da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: Oc68, N° 161, (VILLARS, et al., 1985).

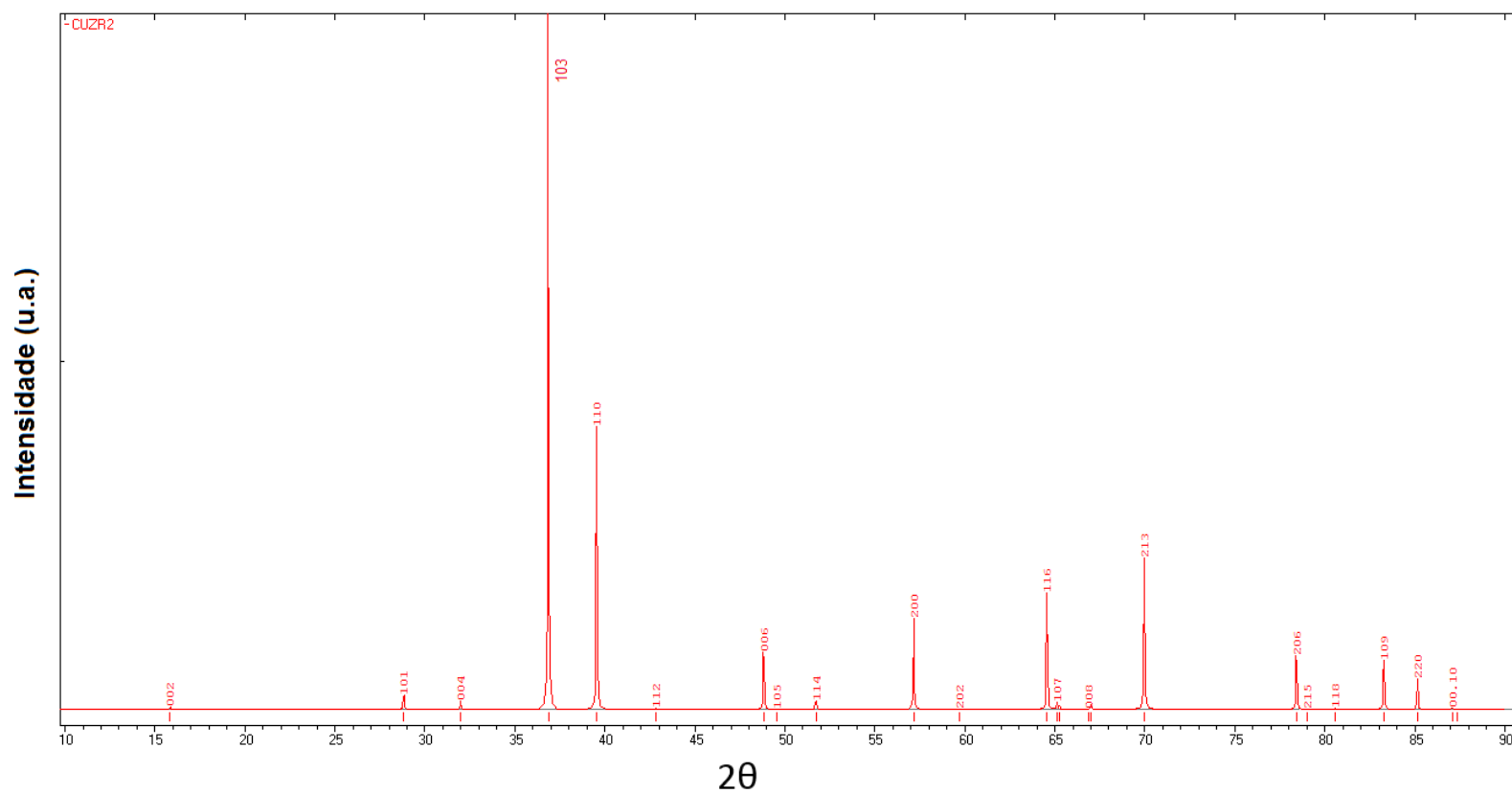


Figura 68-Anexo – Difratoograma da fase CuZr₂ gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: tI16, N° 139, (VILLARS, et al., 1985).

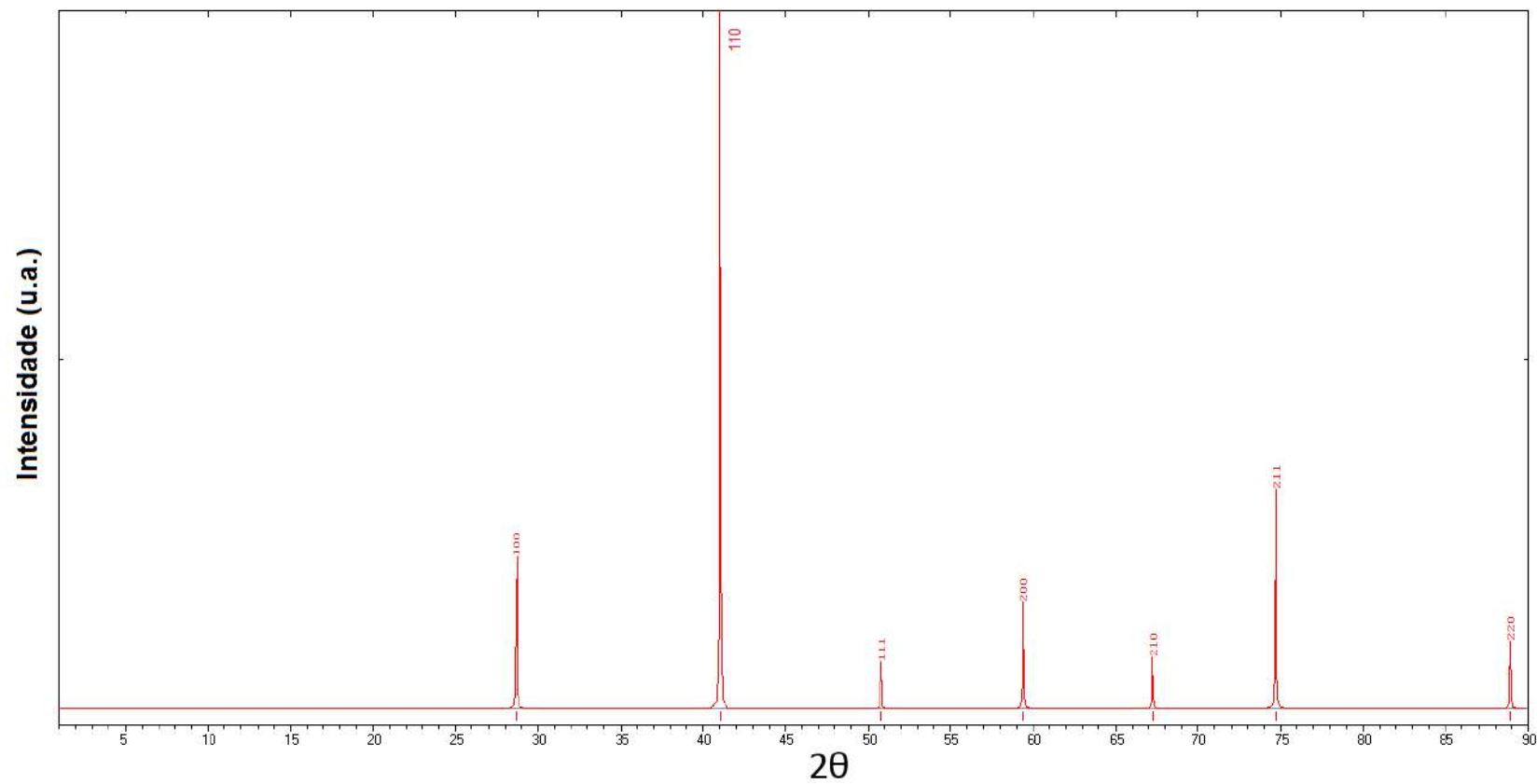


Figura 69-Anexo– Difratoograma da fase AlCu_2Zr gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: $cF16$, N° 225, (VILLARS, et al., 1985).

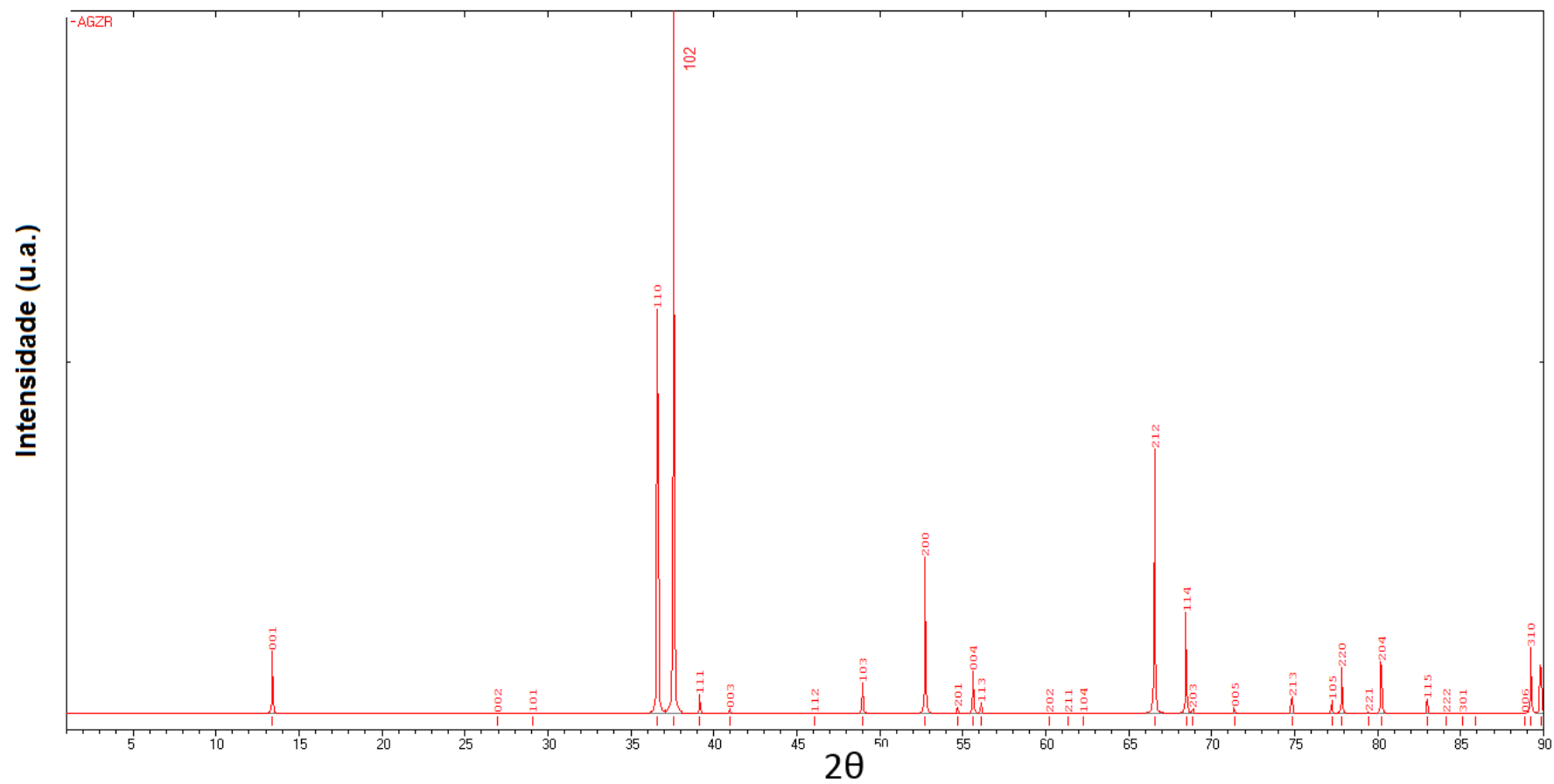


Figura 70-Anexo – Difratoograma da fase AgZr gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: $tP4$, N° 227, (VILLARS, et al., 1985).

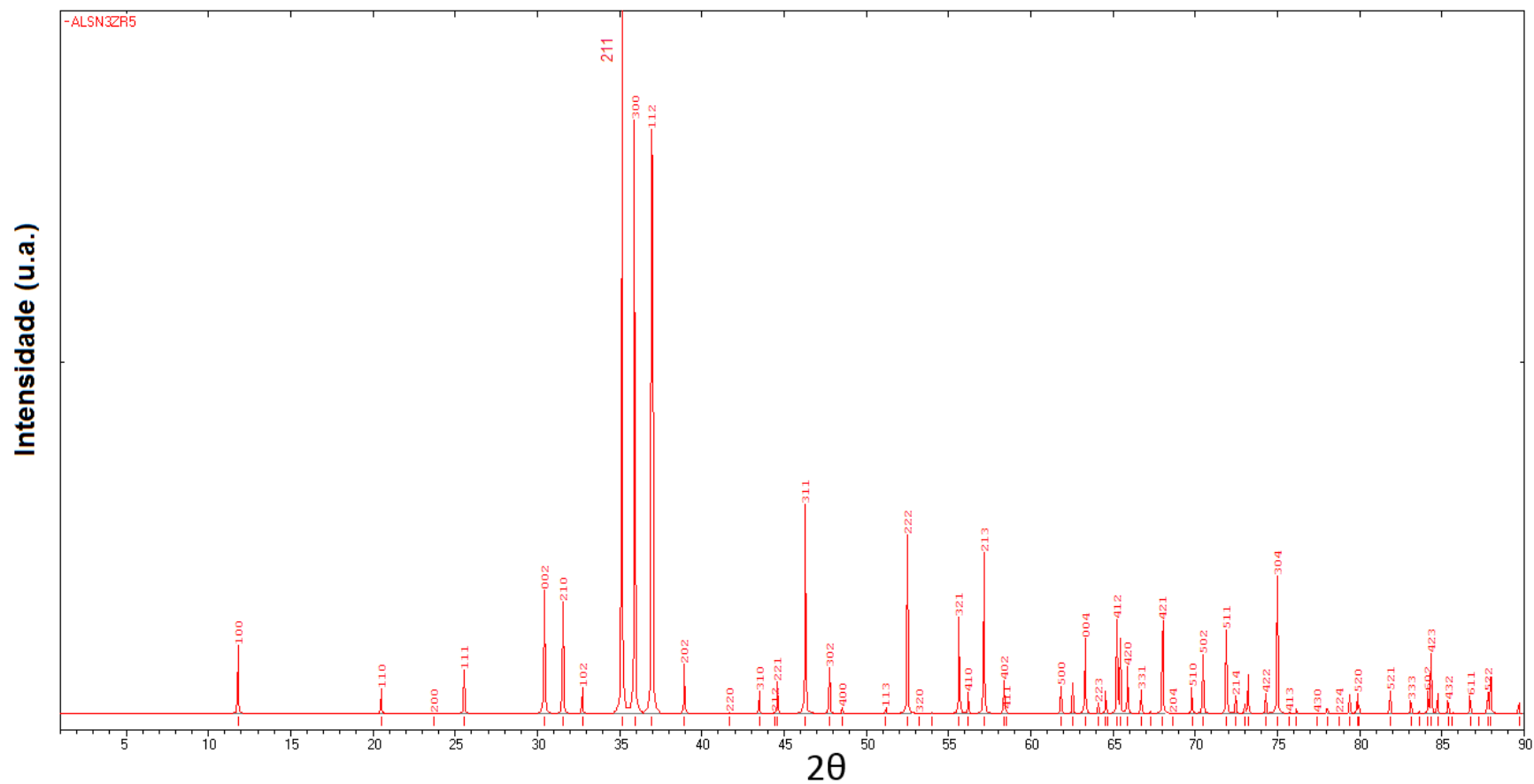


Figura 71-Anexo – Difratoograma da fase AlSn_3Zr_5 gerado pelo software PowderCell de acordo com dados presentes em “Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases”, símbolo de Pearson: $hP18$, $N^\circ 193$, (VILLARS, et al., 1985).

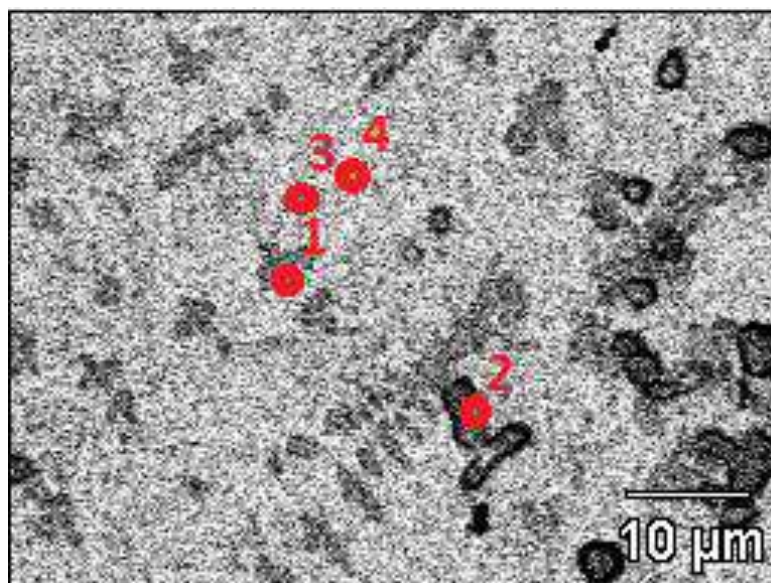


Figura 72– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão, destacando os pontos que foram avaliados com EDS.

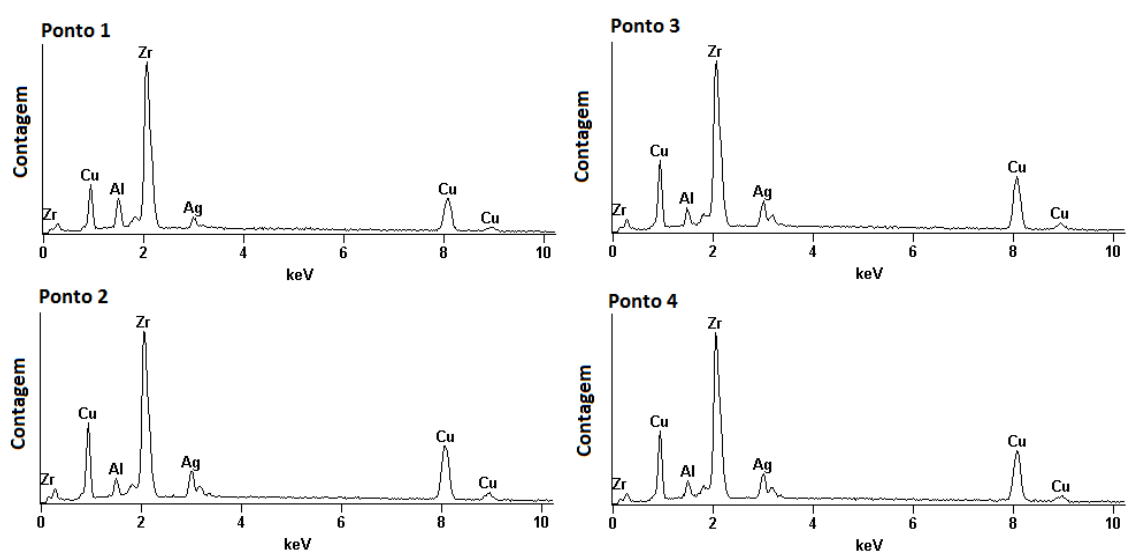


Figura 73 – Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bruta de fusão.

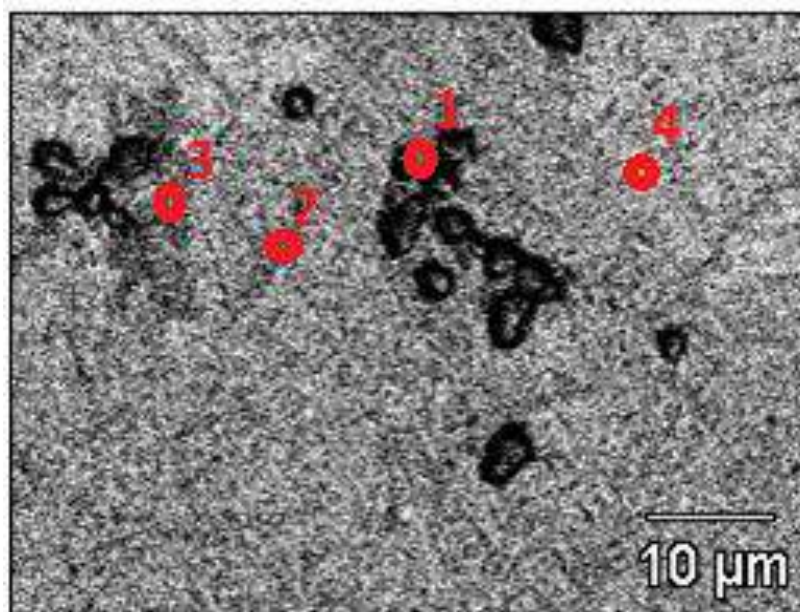


Figura 74– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção, destacando os pontos que foram avaliados com EDS.

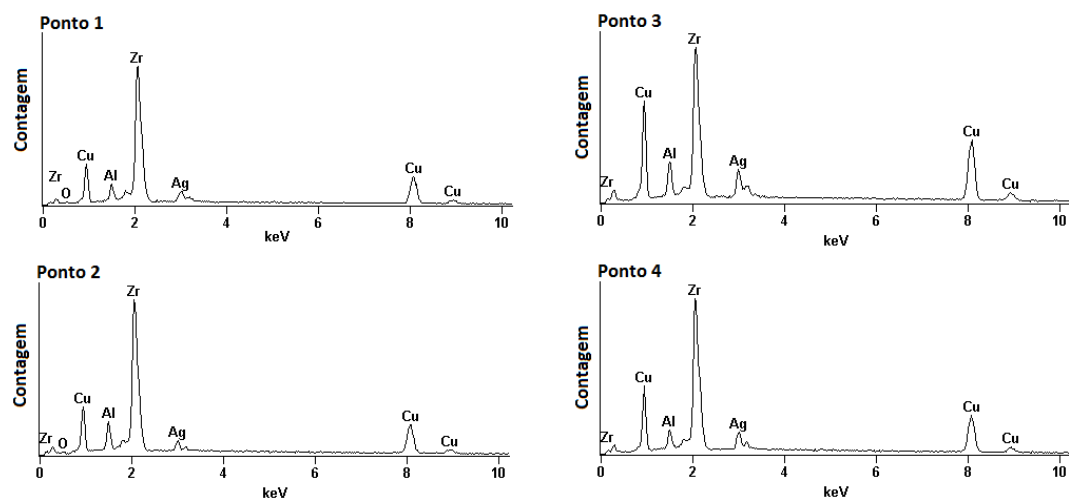


Figura 75- Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ após moldagem por sucção.

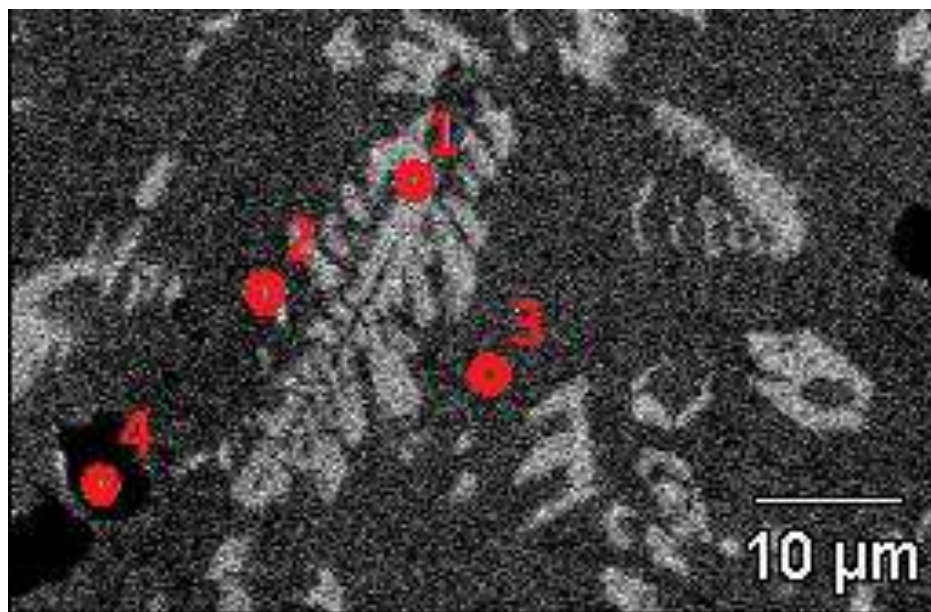


Figura 76– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ submetida à moldagem por sucção, destacando os pontos que foram avaliados com EDS. As fases claras (pontos 1 e 2) contêm Sn.

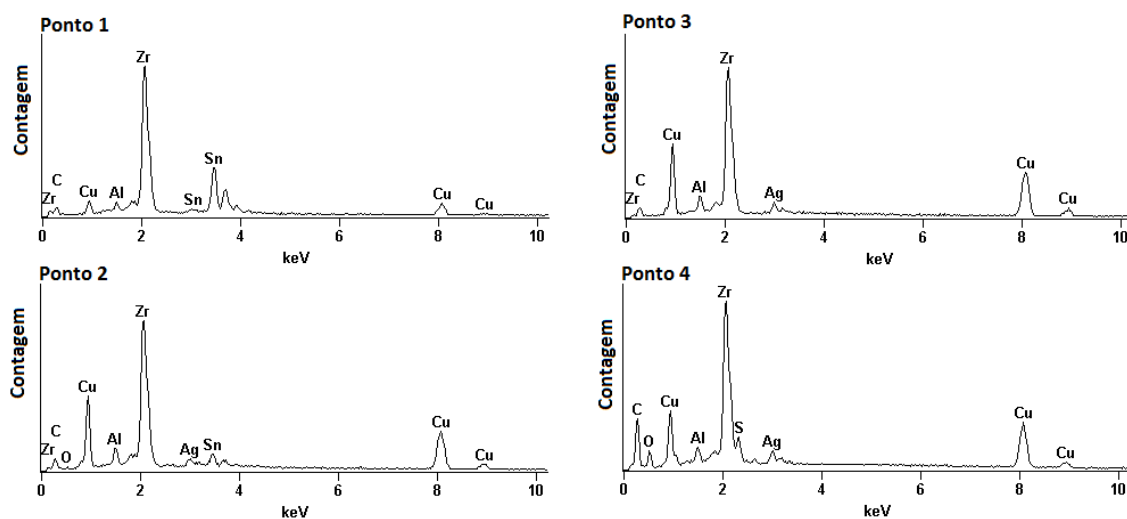


Figura 77- Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ após moldagem por sucção.

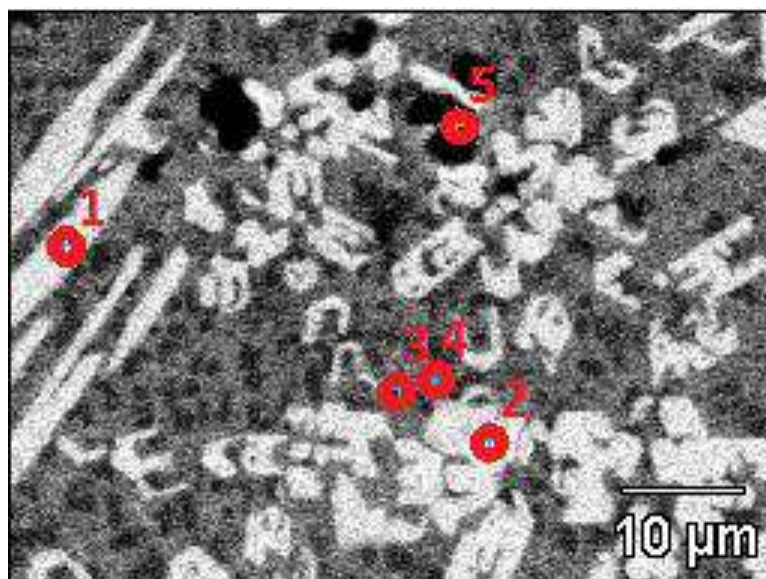


Figura 78– Anexo – Imagem de MEV no modo elétrons retro-espalhados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após moldagem por sucção, destacando os pontos que foram avaliados com EDS. As fases claras (pontos 1 e 2) são ricas em Sn.

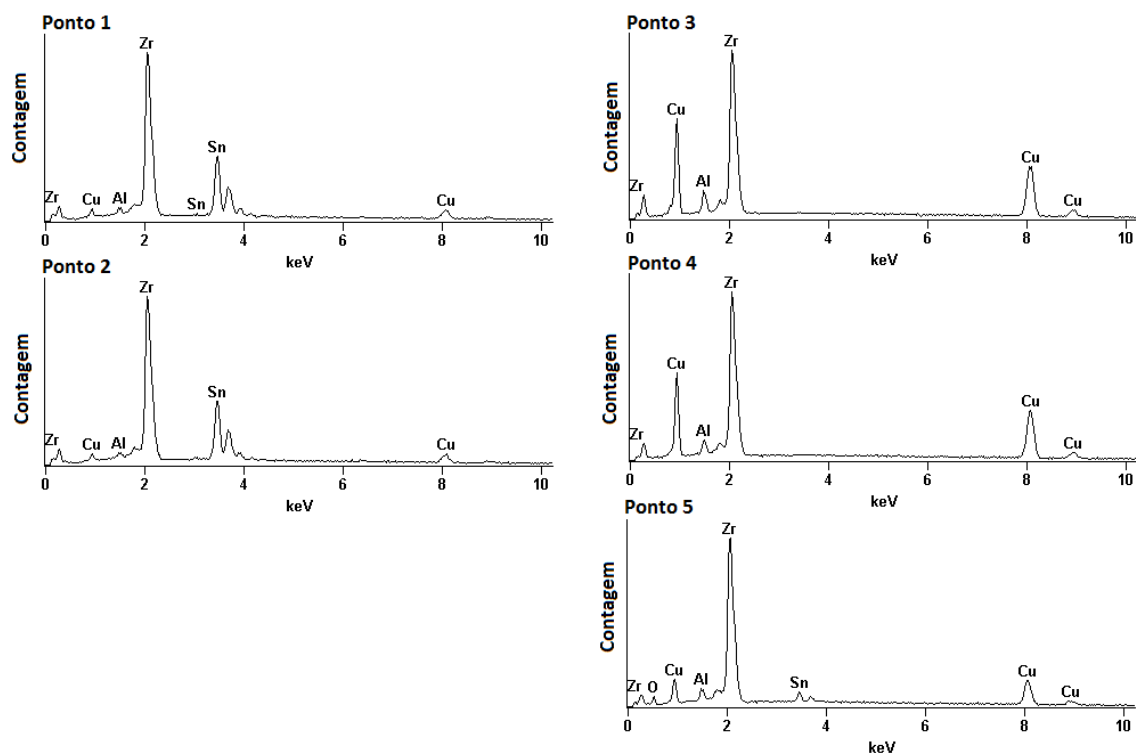


Figura 79- - Anexo- Gráfico de EDS para os pontos selecionados da amostra $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Sn}_8$ após moldagem por sucção.